Constantina Trifănescu

MATERIALE PLASTICE
Rezistența la agenți chimici

seria TEHNICA LA ZI

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Colecția „ȘTIINȚA ȘI TEHNICA PENTRU TOȚI"
SERIA TEHNICĂ

Apariții 1984

47. Gherghi, A. FRUCTELE ȘI IMPORTANȚA LOR
48. Stamatescu, C. Porneală, S. FRIGOTEHNIE ȘI CRIOGENIE
49. Mândrescu, N. OMUL ÎN FAȚA UNOR CATASTROFE NATURALE
50. Drăgan, I. Iancu, C. DEFORMARE PLASTICĂ CU VITEZĂ MARE
51. Brana, V. SÎNT EPUIZABILE RESURSELE MINERALE?
52. Ciortan, R. PORTURI MARITIME ȘI FLUVIALE
53. Isaic-Maniu, Al. CE ESTE CALIMETRIA?
    Vodă Gh.Viorel
54. Parizescu, V. CRIZA ENERGETICĂ ȘI AUTOMOBILUL

Apariții 1985

55. Giumale, C. Șerbănați, L.D. INTELIGENȚA ARTIFICIALĂ
56. Millea, A. LIMITELE PRECIZIEI INSTRUMENTALE

SERIA „TEHNICA LA ZI"

Apariții 1984

1. Pridvornicu, M. TEHNOLOGII MODERNE DE FORJARE

Apariții 1985

2. Marinescu, I.D. DIAMANTUL ȘI APLICAȚIILE LUI
3. Minciu, C-tin. MAȘINI UNELTE CU COMANDĂ NUMERICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Ing. Constantina Trifănescu

Materiale plastice

Rezistenţa la agenţi chimici

Editura Tehnică
Bucureşti — 1985

Scanned with OKEN Scanner

Seria „TEHNICA LA ZI"
apare în cadrul
COLECȚIEI „ȘTIINȚĂ ȘI TEHNICĂ PENTRU TOȚI"
sub egida
CONSILIULUI NAȚIONAL
al
FRONTULUI DEMOCRAȚIEI ȘI UNITĂȚII SOCIALISTE

Scanned with OKEN Scanner

1 | MATERIALELE PLASTICE — MATERIALELE SECOLULUI XX

Extinderea domeniilor de utilizare — de la bunuri de larg consum, fire și fibre, ambalaje, conducte, izolații, cabluri electrice, repere pentru construcția de mașini, la aeronautica modernă, navetele spațiale, medicină, centralele electronucleare — a transformat materialele plastice din simple înlocuitoare ale materialelor clasice — lemn, sticlă, lînă, bumbac, metale — în materiale de bază, de sine stătătoare.

Semnificative în acest sens sînt statisticile și prognozele de creștere a producției de materiale plastice, comparativ cu a materialelor considerate tradiționale (fig. 1, tabelul 1).

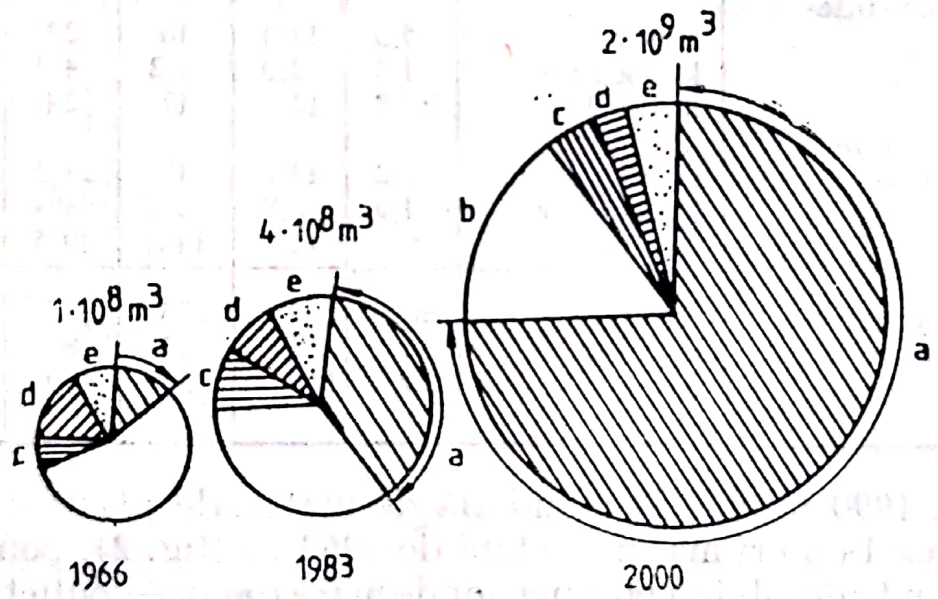


Fig. 1. Creșterea probabilă a consumului total și a ponderii unor materiale de construcție în volum (medie globală) pînă în anul 2 000:

a — materiale plastice; *b* — fier; *c* — alte materiale; *d* — cauciuc natural și fibre naturale; *e* — cauciuc sintetic și fibre sintetice.

Tabelul 1

Consumul mondial al unor materiale tradiționale în comparație cu cel al materialelor plastice

	Unitate de măsură	1970	1980	1985	1990	2000
Oțel	mil. t	560	900	1130	1400	2250
	kg/locuitor	151	196	226	250	321
	mil. m³	72	115	145	179	287
Aluminiu	mil. t	11,3	32	55	90	250
	kg/locuitor	3,0	7,0	11	16	
Cupru	mil. t	6,2	9,2	10,0	13,5	20,0
	kg/locuitor	1,7	2,0	2,0	2,4	2,9
	mil. m³	0,7	1,0	1,1	1,5	2,2
Zinc	mil. t	5,0	7,2	8,7	10,4	15,0
	kg/locuitor	1,4	1,6	1,7	1,9	2,1
	mil. m³	0,7	1,2	1,2	1,5	2,1
Total metale	mil. t	582	948	1204	1514	2535
	kg/locuitor	157	206	241	270	362
	mil. m³	78	129	167	215	384
Materiale plastice	mil. t	27	105	240	420	1700
	kg/locuitor	7,3	23	48	75	243
	mil. m³	23,4	91	205	365	1480
Cauciuc sintetic	mil. t	5,5	11,5	16	23	44
	kg/locuitor	1,5	2,5	3,2	4,1	6,3
	mil. m³	5,8	12	17	24	46
Fire și fibre sintetice	mil. t	7,2	13	17	24,5	46
	kg/locuitor	1,9	2,8	3,4	4,4	6,6
	mil. m³	6	11	14,2	19,5	38
Total produse sintetice	mil. t	40	130	273	467	1790
	kg/locuitor	11	28	55	83	256
	mil. m³	35	114	236	409	1564

În 1990 producția mondială de materiale plastice va fi de circa 14,5 ori mai mare față de 1963/65 (fig. 2), ponderea revenind dezvoltării polimerilor de mare tonaj — polietilenă, policlorură de vinil (fig. 3).

Datorită proprietăților fizice, mecanice, chimice deosebite, avantajele tehnice și economice ale materialelor plastice față de cele naturale sînt remarcabile:

Scanned with OKEN Scanner

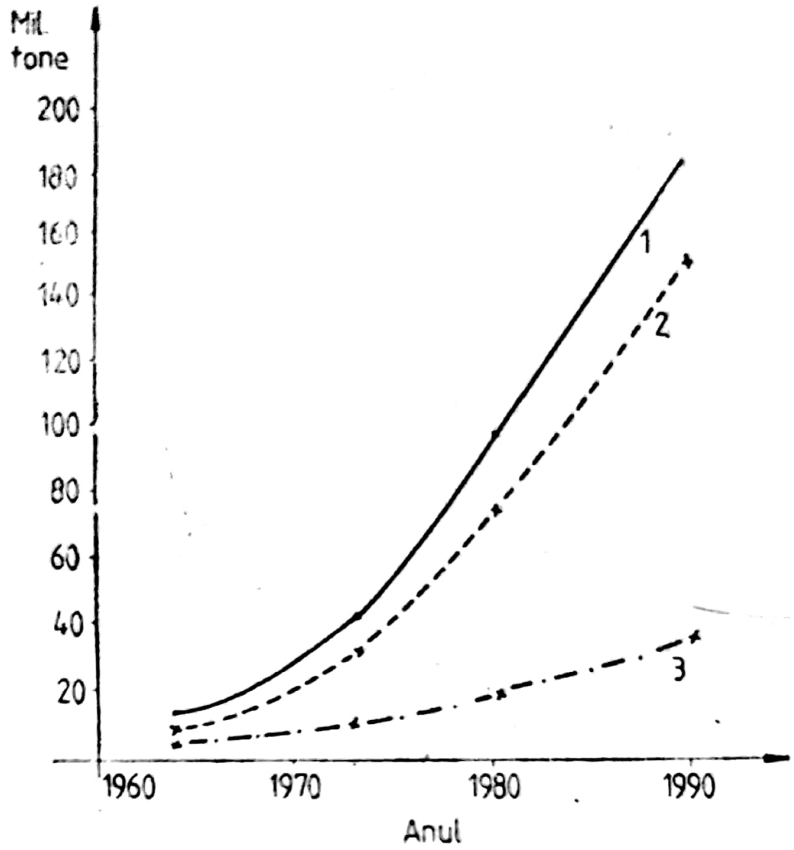


Fig. 2. **Evoluția producției mondiale de polimeri pentru materiale plastice;**
1 — total materiale plastice; *2* — termoplaste; *3* — termorigide.

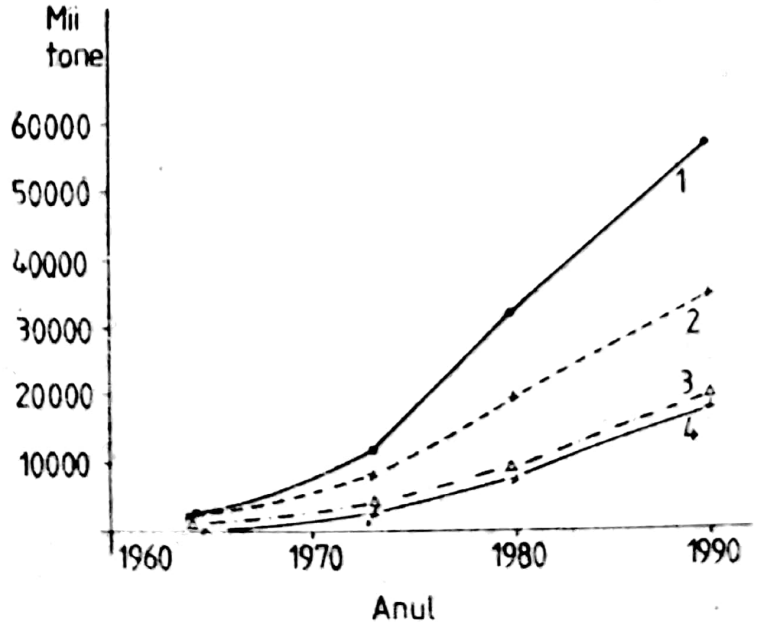


Fig. 3. **Evoluția producțiilor unor polimeri de mare tonaj;**
1 — polietilene; *2* — policlorura de vinil; *3* — polistiren; *4* — polipropilena.

Scanned with OKEN Scanner

— consumul de energie pentru obținerea diverselor materiale plastice este mult mai mic decît pentru obținerea metalelor pe care le înlocuiesc (fig. 4);

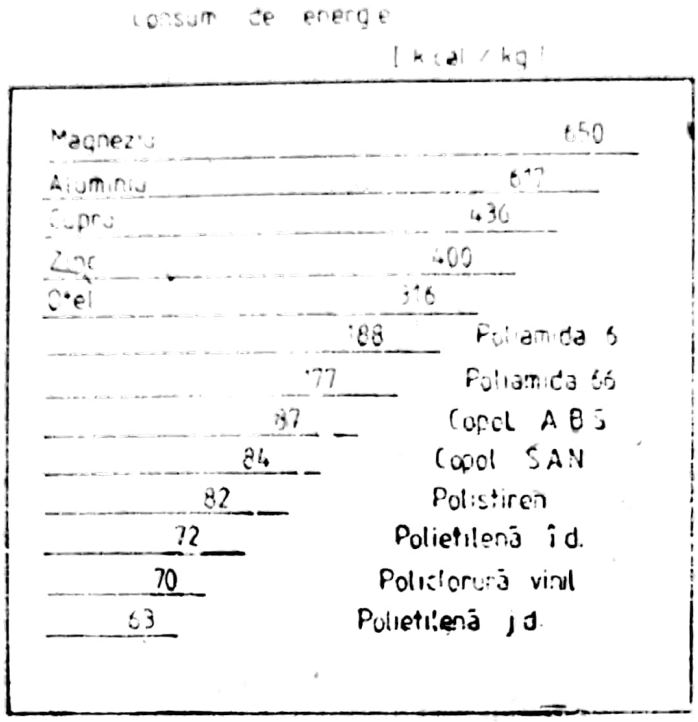


Fig. 4. Consumul de energie pentru obținerea diverselor materiale plastice, comparativ cu metalele.

— fiind de 5—8 ori mai ușoare decît oțelul, materialele plastice scad greutatea ansamblurilor, reducînd simțitor forțele de inerție la piesele în mișcare;

— modulul de elasticitate al mașinilor care au subansamble din materiale plastice fiind mai mic decît al metalelor, acestea au o funcționare fără zgomote, fără trepidații (fig. 5), iar durata de funcționare a pieselor din materiale plastice este uneori de 3—5 ori mai mare decît cea a metalelor; piesele în mișcare executate din materiale autolubrifiante — poliamide, poliacetali — pot funcționa pe perioade de 10 ori mai lungi decît cele din metal;

— rezistența la tracțiune (fig. 6) și temperaturile maxime de utilizare (fig. 7) ale materialelor plastice se pot îmbunătăți prin armarea acestora cu fibre de sticlă;

— prelucrarea ușoară, atît prin procedeele de prelucrare mecanică — strunjire, frezare, rabotare, cît și prin cele de presare, injecție, extrudare, calandrare, permite obținerea

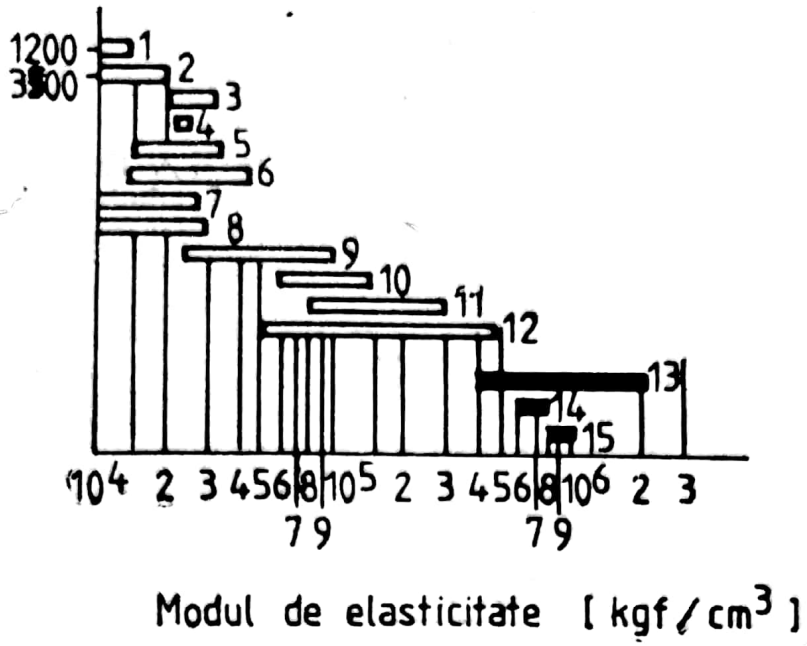


Fig. 5. Modulul de elasticitate al materialelor plastice, comparativ cu al unor metale:

1 — polialchene; *2* — poliflucralchene; *2* — polistiren; *4* — policarbonat; *5* — polivinilice; *6* — poliacrilaţi; *7* — poliamide; *8* — derivaţi de celuloză; *9* — fenoplaste; *10* — aminoplaste; *11* — stratificate; *12* — poliesteri armaţi; *13* — oţel; *14* — aluminiu; *15* — cupru.

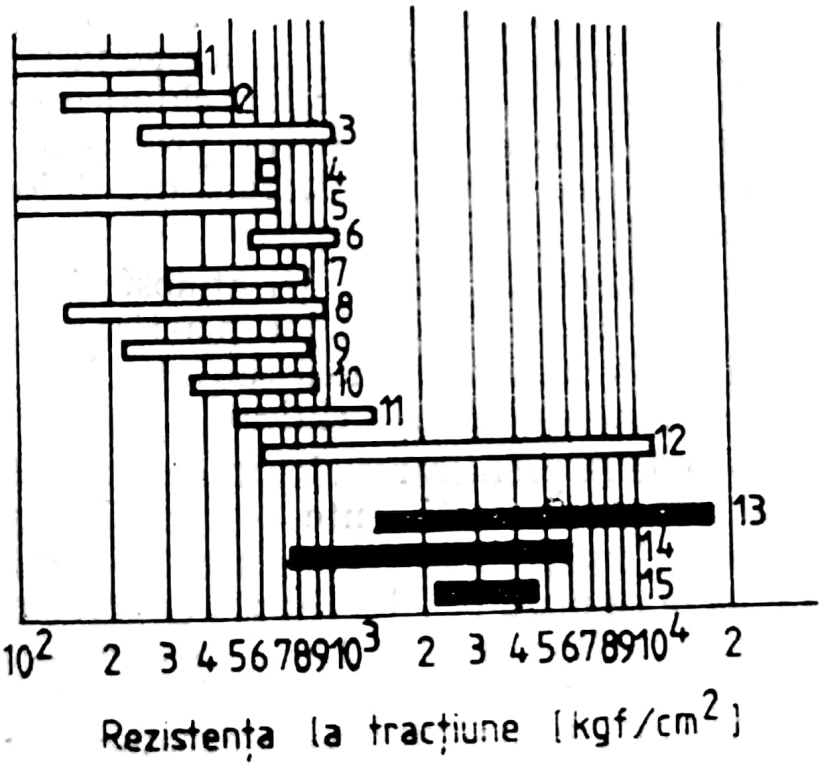


Fig. 6. Rezistenţa la tracţiune a materialelor plastice, comparativ cu a unor metale; cifrele au semnificaţia de la fig. 5.

Scanned with OKEN Scanner

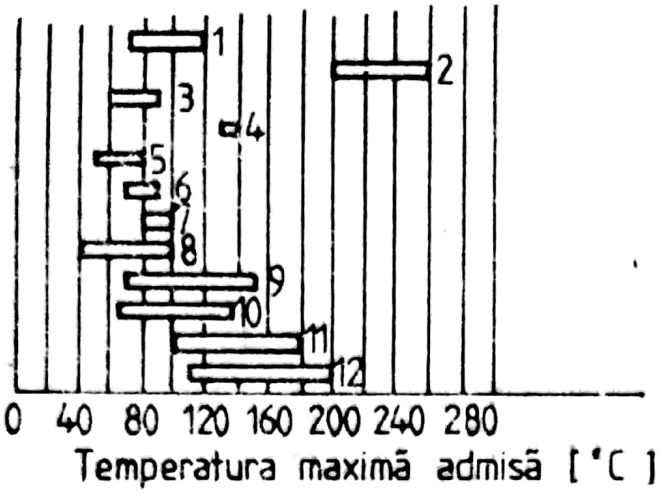
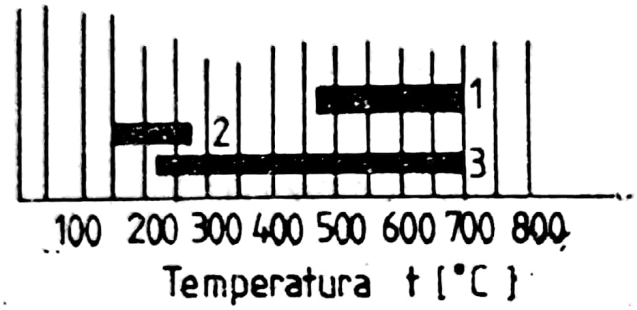


Fig. 7. Temperaturi maxime admise la solicitarea termică permanentă a materialelor plastice, comparativ cu ale unor metale; cifrele au semnificația de la fig. 5.



în comparație cu metalele, a unei producții însemnate pe unitatea de timp, fără deșeuri sau cu deșeuri minime.

Toate aceste calități prezintă materialele plastice printre materialele de bază în construcția de automobile, atingîndu-se un consum de peste 100 kg plastice pe vehicul.

Caracteristicile fibrelor și firelor chimice — durabilitate, elasticitate — nerealizabile din produsele naturale, au permis ca acestea să se transforme din înlocuitori în produse neînlocuibile.

Rezistența recunoscută la agenții atmosferici și chimici face posibilă utilizarea materialelor plastice ca materiale de construcții în industria chimică sau alte industrii unde gradul de coroziune este foarte ridicat.

Pornindu-se de la prelucrarea, înainte de cel de al doilea război mondial, a unor sortimente de bachelită și celuloid din import, s-a ajuns prin studii și cercetări de laborator și în stații pilot, să se pună bazele sintezei și prelucrării materialelor plastice în România. Față de 14 t/an rășini bachelitice în 1948, s-a ajuns în 1960 la 12401 t/an materiale plastice. Între anii 1960—1965 s-a dezvoltat industria de polietilenă, polistiren, policloură de vinil suspensie.

Scanned with OKEN Scanner

Îmbunătățirea tehnologiilor, mărirea sortimentelor, posibilitățile de armare și metodele de placare au ridicat efectiv toate însușirile fizice, chimice și mecanice ale materialelor plastice.

În concordanță cu dezvoltarea capacităților de sinteză a polimerilor s-a organizat și prelucrarea materialelor plastice, care a început în anul 1959 pentru termorigide (Făgăraș, Buzău).

În 1957 a început prelucrarea termoplastelor, la IPMP — București, prin toate procedeele cunoscute pe plan mondial: injecție, extrudare, transfer extrudere-suflare, termoformare cu vacuum, sudare în cîmp de înaltă frecvență, turnare, ambutisare, procedee ulterior dezvoltate și în alte unități prelucrătoare (IPMP-Iași, IPMP-Buzău, IC-Orăștie, IPMP-Drăgășani). În anul 1985, producția de țevi și tuburi din policlorură de vinil în *România* va depăși de 6 ori producția anului 1965.

Pe lîngă industria polimerilor de mare tonaj s-a dezvoltat și continuă să se dezvolte industria tehnopolimerilor (fig. 8, 9, 10).

Producția de materiale plastice, în România, în 1980 a fost de 625 000 t, urmînd ca la sfîrșitul anului 1985 să atingă valoarea de 850 000 t/an; pentru anii 1990 și 1995 producția de materiale plastice se estimează a fi de 1 100 000 și respectiv 1 450 000 t/an.

Se poate afirma că practic azi nu mai există domeniu al vieții sociale, materiale și culturale, al tehnicii sau al producției bunurilor de larg consum care să nu apeleze la întrebuințarea unor repere din materiale plastice.

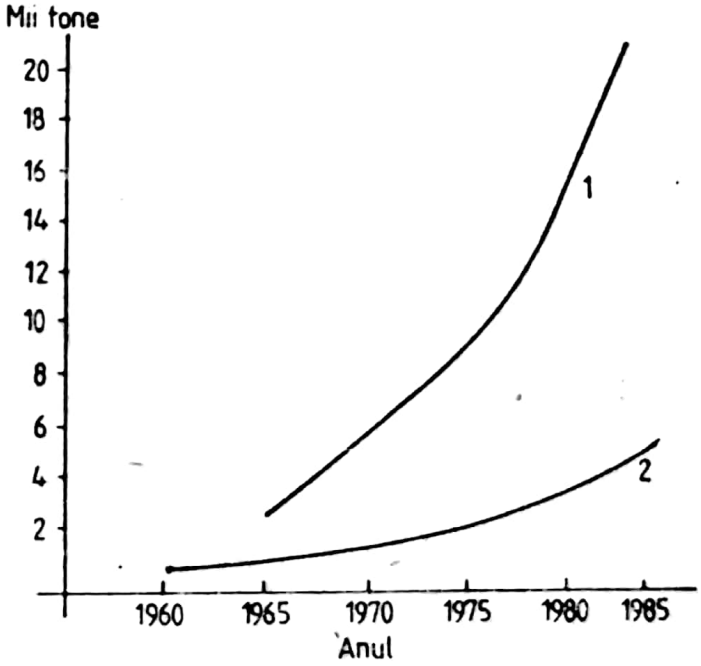
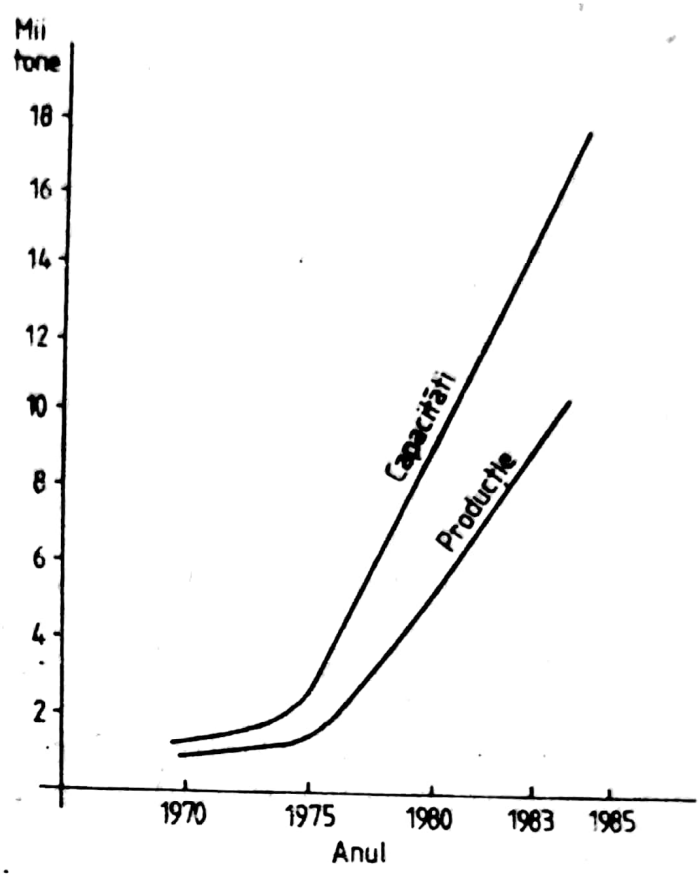


Fig. 8. Dezvoltarea producției de poliamide în România:

1 — fibre tehnice și cord PA-6; *2* — polimer tehnologic PA-6

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 9. Dezvoltarea producţiei de copolimer acrilonitril-butadien-stiren (ABS) în România.



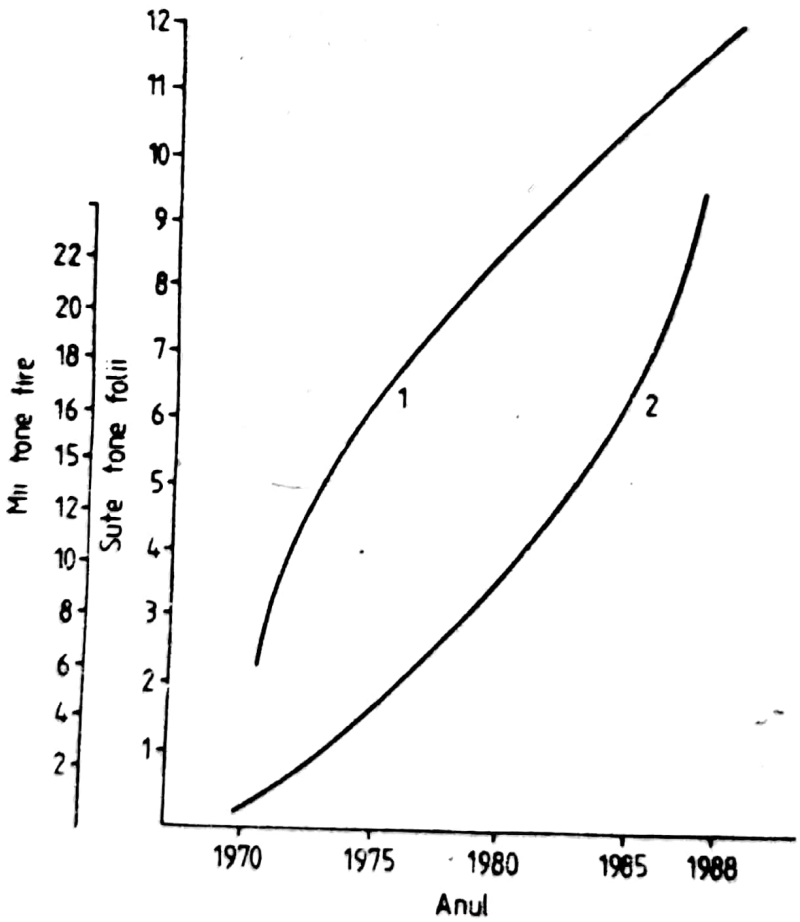


Fig. 10. Dezvoltarea producţiei de polietilentereftalat în România:

1 — polietilentereftalat pentru folii; *2* — polietilentereftalat pentru fibre tehnologice.

2 ASPECTE GENERALE PRIVIND COMPORTAREA MATERIALELOR PLASTICE ÎN EXPLOATARE

2.1 FACTORII DE CARE DEPINDE DEGRADAREA MATERIALELOR PLASTICE

Rezistențele la condițiile de prelucrare-formare, la condițiile de stocare sau exploatare sînt specifice fiecărui polimer în parte.

Sub acțiunea factorilor fizici sau chimici, polimerii prezintă un anumit grad de instabilitate, modificîndu-și mai mult sau mai puțin aspectul exterior, masa, dimensiunile, proprietățile mecanice sau electrice.

Instabilitatea polimerilor este cunoscută sub denumirea generală de *îmbătrînirea sau degradarea polimerilor*.

Gradul de degradare depinde în principal de:

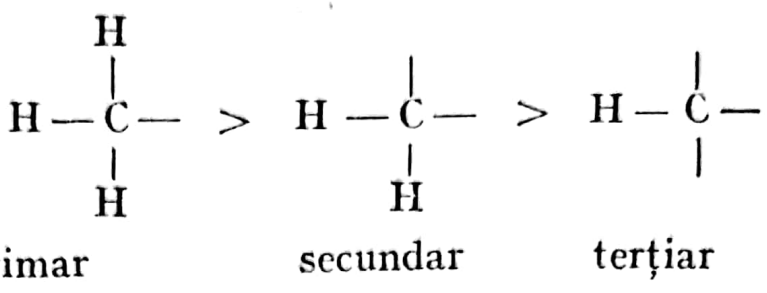
1) *Natura polimerului — structura lui fizică și chimică.* Polimerii carbocatenari — poliolefinele, polimerii vinilici sau stirenici — sînt mai puțin stabili decît polimerii cu inele carbo sau heterociclice în catenă, polimerii de coordinație sau cei organometalici.

Tăria legăturilor individuale dintr-un compus macromolecular depinde de:

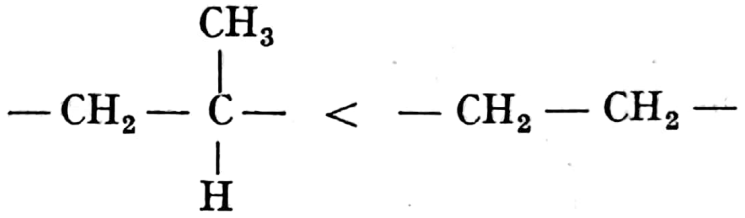
a) natura legăturii carbonului; legătura carbon — hidrogen este mai puțin stabilă decît cea carbon — — fluor; legătura carbon — clor implică degradarea prin dehidroclorurare; polimerii cu bor, fosfor, siliciu sînt foarte rezistenți termic; legătura carbon — hi-

Scanned with OKEN Scanner

drogen de la carbonul primar este mai stabilă decît cea de la carbonul secundar sau terțiar:



b) substituenții introduși în catena principală care, în general, micșorează stabilitatea termică sau la oxidare;



c) prezența și poziția grupelor sensibile față de hidrogenul legăturii carbon — hidrogen; hidrogenul adiacent la grupele carbonil, carboxil este mai ușor de extras din radical.

Defectele de structură sau structurile neregulate, urmare a tehnologiilor de sinteză — nesaturări pe catenă sau la extremitățile ei, grupe carbonil sau peroxidice, ramificații nedorite — creează condiții favorabile degradărilor sub acțiunea diverșilor factori.

Stabilitatea termică a polimerilor crește cu creșterea cristalinității ca de altfel și permeabilitatea la gaze.

2) *Urmele de inițiatori, catalizatori, agenți activi de suprafață.* Resturile peroxidice sau ale sărurilor metalelor tranziționale de la catalizatorii de reacție, agenții activi de suprafață în cazul polimerizărilor în suspensie sau emulsie, urmele de metal datorate coroziunii aparatelor metalice sau prezența substanțelor mic moleculare — acidul clorhidric în cazul modificărilor polimerilor prin clorurare — sînt factori activi în promovarea degradărilor termice, oxidative sau a dehidroclorurărilor.

Scanned with OKEN Scanner

3) *Prezența în polimer a substanțelor mic moleculare.* Cantități chiar neînsemnate de apă rămase în polimeri — de exemplu în poliamide — favorizează hidroliza și apariția de fenomene nedorite — degajare de volatile, modificări dimensionale sau ale proprietăților mecano-electrice.

Solvenții și/sau monomerii reziduali pe lîngă faptul că sînt toxici, de multe ori în timpul prelucrării sînt inițiatorii unor produse de degradare. Pentru mulți polimeri, monomerul este agent corosiv, producînd în multe cazuri crăpături sau fisuri sub tensiune — de exemplu efectul stirenului în polistiren.

4) *Natura și stabilitatea ingredienților adăugați la prelucrare.* Stabilizatorii și antioxidanții introduși în polimeri influențează favorabil stabilitatea termică sau față de agenții foto și termo-oxidanți. Eficiența stabilizatorilor, atît a celor pentru protecție în timpul prelucrării, cît și a celor pentru protecția pe durata exploatării, este sensibil dependentă de volatilitatea proprie la temperatura de prelucrare și depinde totodată de compatibilitatea cu polimerii în cauză, de extractibilitatea lor din aceștia și de reactivitatea lor cu alți aditivi introduși în același material plastic.

5) *Condițiile de prelucrare.* Regimul termic de prelucrare trebuie să se situeze între temperatura de curgere și cea de descompunere. Aparatura în care se prelucrează sau formează obiectul sau reperul, trebuie să fie adecvată materialului polimeric prelucrat, pentru a se evita suprasolicitările termomecanice sau staționarea în unghiurile moarte. Scăderea temperaturii de prelucrare în vederea protejării termice a polimerului are ca efect creșterea presiunii și deci a eforturilor de forfecare în aparate.

6) *Condiții de exploatare.* În condițiile de stocare sau exploatare, sub influența diverșilor factori fizici sau chimici, polimerii suferă o degradare ce poate fi evaluată prin diferite metode, dar stabilitatea materialelor plastice în anumite condiții, mai ales și sub acțiunea forțelor exterioare se poate determina prin reproducerea cît mai fidelă a condițiilor și a solicitărilor.

Scanned with OKEN Scanner

2.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ COMPORTAREA ÎN EXPLOATARE A PRODUSELOR DIN MATERIALE PLASTICE

Factorii care influențează degradarea materialelor plastice sînt:

Factori fizici
- căldura
- lumina;
- solicitările mecanice;
- ultrasunetele;
- radiații cu energie mare.

Factori chimici
- reacții cu oxigenul, ozonul;
- reacții cu gazele din atmosferă;
- reacții de hidroliză;
- reacții cu agenții chimici.

Așa cum s-a mai amintit, fiecare polimer are o comportare specifică la acțiunea diverșilor factori generatori ai degradării, mai ales că, în condițiile de stocare sau exploatare, acțiunea unor agenți destructivi se suprapune sau urmează acțiunii altor factori.

Ca urmare a acestor acțiuni, polimerii suferă în principal:

— îmbătrînirea naturală sau acțiunea factorilor atmosferici — degradarea sub influența intemperiilor; un rol important în această degradare îl au factorii climatici;

— degradarea termică — sub acțiunea căldurii în condiții de vid sau mediu inert;

— degradarea termooxidativă — sub acțiunea căldurii în prezență de aer sau oxigen;

— degradarea fotochimică sau fotooxidativă sub acțiunea energiei luminoase și respectiv în prezența oxigenului;

— degradarea prin iradiere;

— degradarea chimică sub acțiunea agenților chimici.

În tabelul 2 sînt trecute rezistențele relative ale unor polimeri față de diverși factori de degradare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Rezistența relativă a unor polimeri față de diverși factori de degradare

Polimeri	Foto-oxidare	Termo-oxidare	Ozon	Umiditate
Polietilena j.d.	R	S	FB	FB
Polipropilena	R	R	FB	FB
Poliizobutilena	R	B	FB	FB
Polistiren	R	B	FB	FB
Copolimer ABS	R	R	FB	B
Policlorura de vinil	S*	S*	FB	B
Politetrafluoretilena	FB	FB	FB	FB
Polioximetilena	R	R	B	S
Polifenilenoxid	R	S	FB	B
Poliacrilonitril	S	B	FB	B
Poliacetatul de vinil	S	S	FB	B
Polimetacrilatul de metil	FB	B	FB	B
Poliamida 6	S	S	FB	S
Polietilentereftalat	S	B	FB	B
Policarbonat	S	B	FB	B
Polisulfona	R	FB	FB	R
Poliuretan (tip ester)	S	S	FB	S
Rășini fenol-formaldehidice (umplutură făină de lemn)	S	B	FB	R
Rășini fenol-formaldehidice (umplutură mică)	B	B	FB	B
Rășini ureo-formaldehidice	FB	FB	FB	FB

Notații: FB — rezistență foarte bună; B — rezistență bună; S — rezistență slabă; R — nerezistent; * — bazat parțial pe degajare de acid clorhidric.

2.2.1. Degradarea în condiții naturale

În general, se poate considera îmbătrînirea naturală ca o însumare în timp a efectelor factorilor fizici și chimici prezenți în mediul înconjurător, urmare fiind deteriorarea proprietăților materialului polimeric și scoaterea lui din uz.

Ruperea legăturilor chimice ale compușilor macromoleculari sau crearea de noi legături, dizolvarea, hidroliza, volatilizarea sau descompunerea chimică a ingredienților se manifestă prin schimbarea culorii inițiale, modificarea proprietăților mecanice sau electrice.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.1.1. Degradarea în atmosferă

Degradarea materialelor plastice în atmosferă se datorează efectelor însumate ale acțiunii luminii, căldurii, oxigenului, impurităților gazoase — oxizi de azot sau sulf prezenți în zonele industriale — umidității sau apei.

Degradarea sub acțiunea luminii. Expunerea la lumina solară a materialelor plastice în perioada de exploatare sau stocare are ca efect degradarea fotochimică, evidențiată prin schimbarea culorii și modificarea unor proprietăți mecanice, optice sau electrice. Fotodegradarea se produce ca urmare a acțiunii radiațiilor ultraviolete asupra unor legături chimice pe care le excită; energia stării de excitație prin procese fotochimice primare poate duce la formarea de noi legături, regrupări intermoleculare, fragmentări sau formare de radicali liberi. În tabelul 3 sînt trecute energiile radiațiilor ultraviolete (200—300 mμ) capabile de a acționa asupra unor legături chimice din macromoleculă, iar în tabelul 4 sînt date lungimile de undă ale radiațiilor ultraviolete la care sensibilitatea unor polimeri este maximă.

Tabelul 3

Relația dintre energia de legătură și lungimea de undă a radiațiilor ultraviolete

Legătura chimică	Energia de legătură, kcal/mol	Lungimea de undă corespunzătoare energiei de legătură, mμ
O — H	110,6	259
C — F	105,4	272
C — H	98,8	290
N — H	93,4	306
C — O	84,0	340
C — C	83,1	342
C — Cl	78,5	364
C — N	69,5	410

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4

Lungimile de undă ale radiațiilor ultraviolete la care sensibilitatea unor polimeri este maximă

Polimeri	Lungimea de undă, mμ
Poliesteri	325
Polistiren	318,5
Polietilenă	300—320
Polipropilenă	310—370
Policarbonat	295—305 ; 350—360
Policlorură de vinil	310—320
Polioximetilenă	300—320
Copolimer clorură de vinil — acetat de vinil	322 ; 364
Acetat de celuloză	320
Nitrat de celuloză	310
Polimetacrilat de metil	290—315
Poliamide	400
Copolimer stiren-acrilonitril	290 ; 325
Poliacetat de vinil (film)	280

S-a constatat că sensibilitatea crescută a polimerilor la radiațiile ultraviolete se datorește în principal defectelor de structură prezente în catena polimerilor industriali și care sînt mai sensibili la acțiunea radiațiilor UV, fapt care grăbește procesul de fotodegradare.

Dacă acțiunea radiațiilor se exercită și în prezența oxigenului atunci polimerul suferă o fotooxidare.

Fotooxidarea, spre deosebire de termooxidare, nu are o fază autocatalitică și, poate avea loc și la temperatura ambiantă.

Efectul principal al degradării fotooxidative este formarea de macroradicali peroxidici care duc la scindări de catene, formarea de nesaturări sau eliminări de molecule mici.

Degradarea sub influența oxizilor de azot. Sub influența razelor ultraviolete, monooxidul de azot se transformă în bioxid de azot chimic activ:

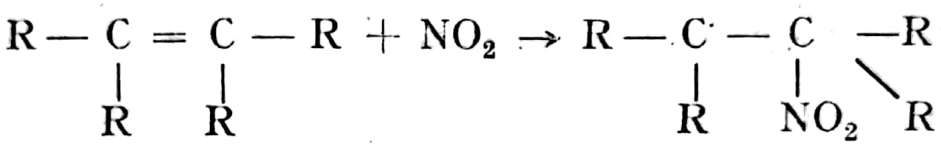
Scanned with OKEN Scanner

$$NO + h\upsilon \rightarrow NO^{+} + e^{-}$$
$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O^{\cdot}$$

În prezența oxigenului atmosferic se formează un sistem fotochimic capabil de a iniția sau accelera degradarea polimerilor:

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$$
$$O + O_2 \rightarrow O_3$$
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^{*} + O_2$$

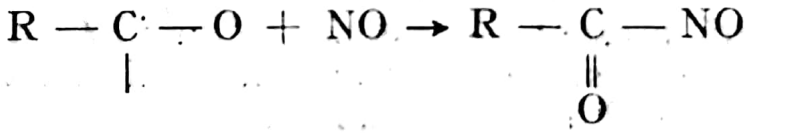
Defectele de structură — de exemplu prezența nesaturărilor — duc la formarea nitroalchil radicalilor:

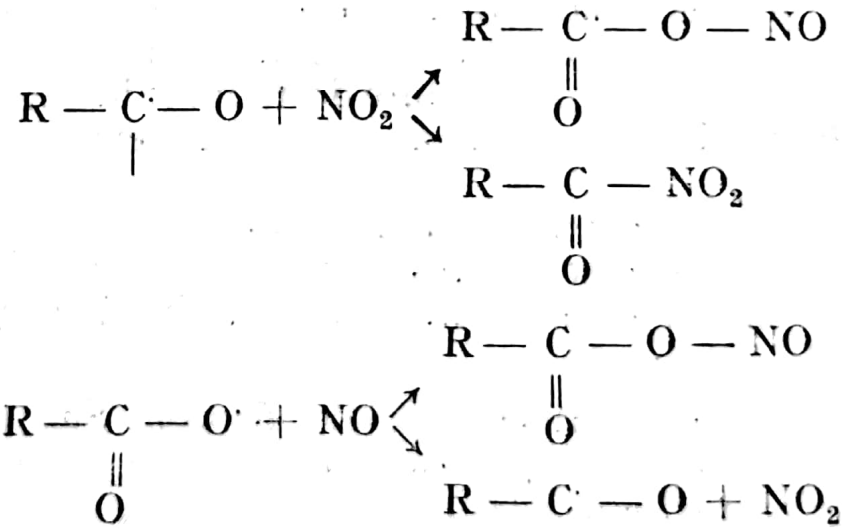


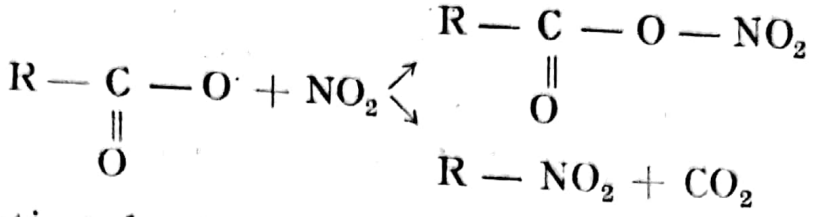
sau

$$R^{\cdot} + NO \rightarrow RNO$$
$$R^{\cdot} + NO_2 \rightarrow RNO_2$$

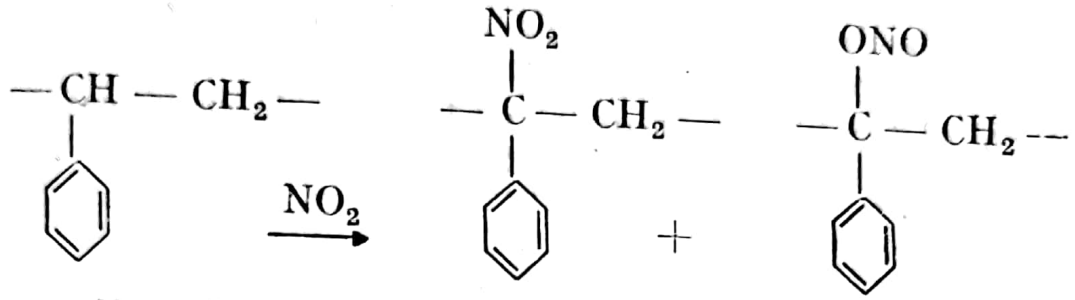
Radicalii acil sau acetil reacționează de asemenea cu oxizii de azot, obținîndu-se produși instabili, capabili de a promova degradarea ulterioară:



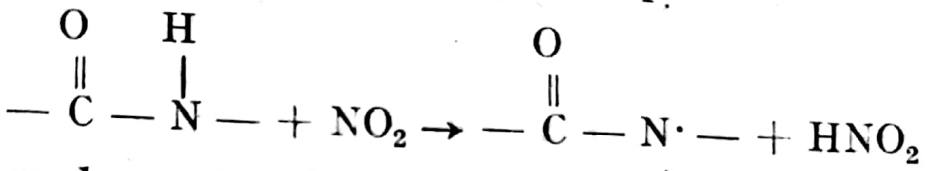




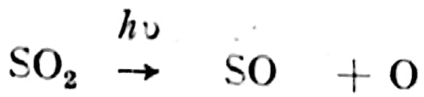
Polistirenul este atacat de bioxidul de azot la carbonul terțiar chiar la presiune joasă:



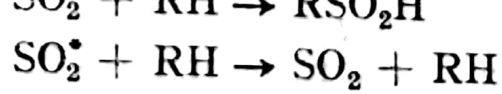
iar poliamida 6—6 este atacată la grupa amidă:



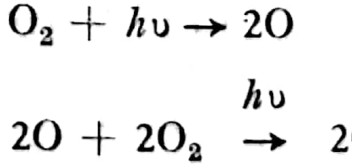
Degradarea sub influența bioxidului de sulf. Sub acțiunea razelor ultraviolete, bioxidul de sulf este disociat:



sau fotoactivat $SO_2 + h\upsilon \rightarrow SO_2^*$ caz în care reacționează cu polimerii saturați conform reacțiilor:



Degradarea sub influența ozonului și oxigenului. Concentrația ozonului în atmosferă variază între 2 și 4×10^{-6} % în greutate și depinde de condițiile climatice și geografice. Ozonul se formează prin reacțiile fotochimice ale oxigenului:

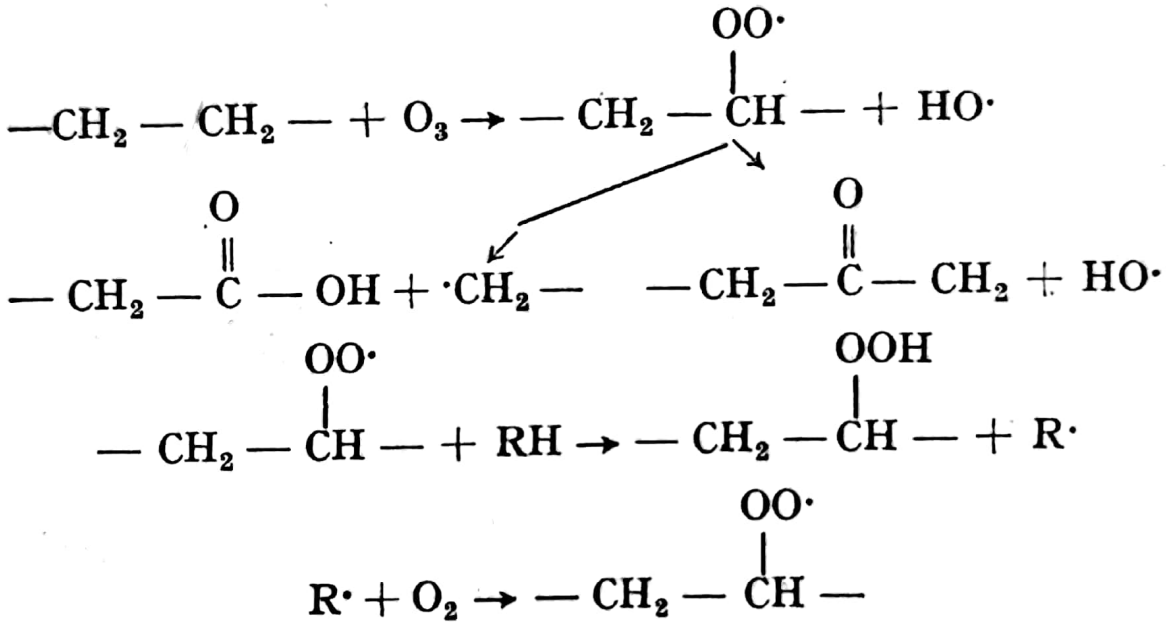


Ozonul ajuns la suprafața Pămîntului datorită curenților verticali reacționează cu polimerii, fiind inițiator de oxidare al polimerilor saturați:

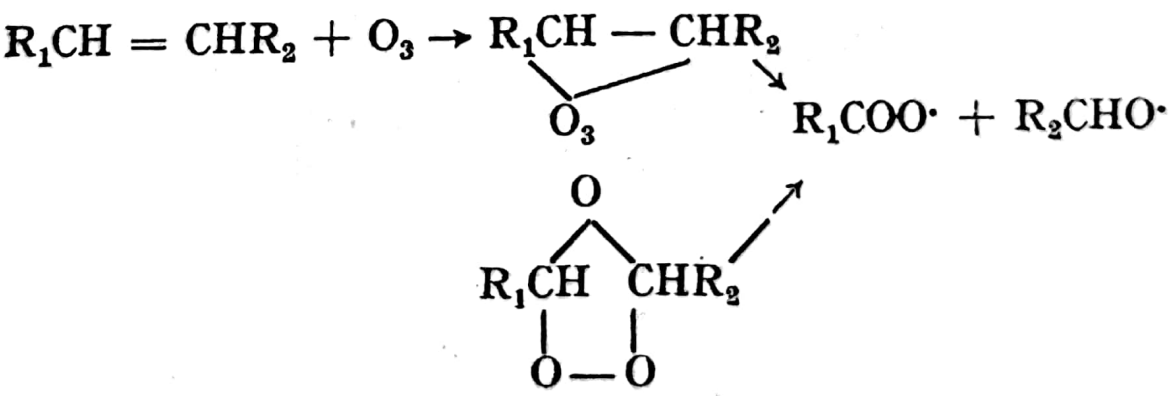
$$RH + O_3 \rightarrow ROO^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

Dehidroclorurarea policlorurii de vinil se desfășoară de 200 ori mai repede în prezența ozonului decît în aer. Molecula ozonului fiind mai mare decît a oxigenului difuzează mai greu în zonele cristaline ale macromoleculelor, motiv pentru care polimerii cristalini sînt mai rezistenți la ozon.

Poliolefinele se degradează cu formare de grupe carbonil și carboxil, iar polistirenul cu formarea de ozonide și peroxizi:



Prezența dublelor legături în catena macromoleculei potențează acțiunea ozonului cu formarea de structuri de tipul:



Prin fotoliza ozonului se formează oxigen molecular, care ca și oxigenul din atmosferă este responsabil al multor reacții de termo și fotooxidare care în general decurg după un mecanism radicalic:

$$O_3 + h\upsilon \rightarrow O_2 + O^{\cdot}$$

$$RH + O^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + O_3 \rightarrow RO^{\cdot} + O_2$$

$$R^{\cdot} + O \rightarrow RO^{\cdot}$$

$$RH \xrightarrow{h\nu,\ \text{căldură}} R^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$$

$$ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

scindarea legăturii —O—O— și formarea de substanțe cu grupe carbonil

Reacția cu oxigenul este strîns legată de permeabilitate — de proprietatea polimerilor de a permite gazelor sau vaporilor de a trece prin ele.

Această permeabilitate depinde de structura polimerului (tabelul 5) și de parametrii operaționali; de exemplu permeabilitatea crește remarcabil cu creșterea temperaturii, cu creșterea gradientului de presiune.

Oxidarea polimerilor începe după un anumit interval de timp denumit *perioadă de inducție* apoi urmează perioada autocatalitică cînd pe seama primilor radicali formați, concentrația grupelor peroxidice atinge un maximum. În stadiul de descompunere, cantitatea de peroxid descrește.

Temperatura mărește viteza de absorbție a oxigenului, micșorînd perioada de inducție. Lungimea perioadei de inducție depinde de structura chimică și fizică a polimerului precum și de condițiile de lucru. De exemplu, la polietilena clorosulfonată, oxigenul nu influențează desulfurarea, însă activează dehidroclorurarea (fig. 11).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5

Permeabilitatea la oxigen a unor polimeri

Polimeri	Temperatură, °C	* Permeabilitate, $P \cdot 10^8$	Energia de activare, kcal/mol
Poliizobutilene	25	15,96	10,7
Polietilena (d = 0,922 g/cm³)	30	73,15	10,3
Polietilena (d = 0,938 g/cm³)	30	27,93	9,4
Polietilena (d = 0,954 g/cm³)	30	14,63	8,8
Polietilena (d = 0,965 g/cm³)	30	6,65	8,8
Polipropilena (d=0,907g/cm³)	—	49,21	11,4
Policlorură de vinil	30	1,6	—
Policlorură de viniliden	30	0,07	15,9
Polifluorură de vinil	25	0,27	—
Politrifluorcloretilenă (30% crist.)	40	1,22	11,2
Polietilenă clorsulfonată	23	37,24	—
Polistiren	25	19,95	—
Polioximetilena	30	5,05	—
Poliamide	30	0,51	10,4
Polietilentereftalat	25	0,40	6,4
Policarbonat	25	26,60	—
Acetat de celuloză	—	49,21	11,4

$$* \; P = \frac{cm^3}{cm^2 \cdot mm \cdot s \cdot bar}$$

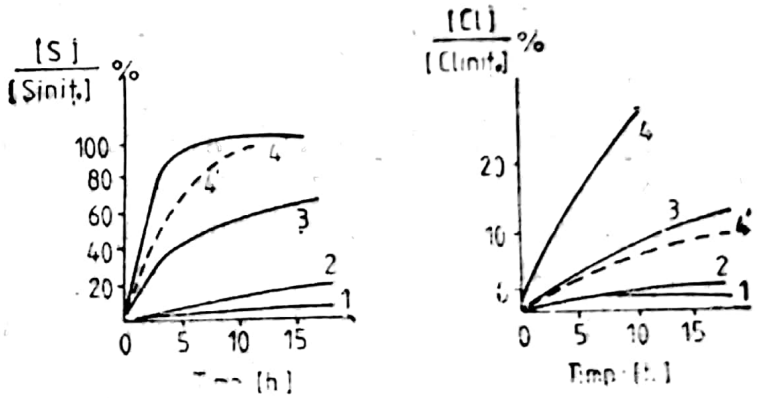


Fig. 11. Cinetica eliberării SO și HCl la încălzirea unei probe de polietilenă clorosulfonată la 80°C (curba *1*), 100°C (curba *2*), 150°C (curba *3*), 180°C (curba *4*), în aer (curbele *1—4*) și în atmosferă de azot (curba *4'*).

Solicitările mecanice au de asemenea un efect accelerator, efect dependent de natura și mărimea solicitărilor.

În urma degradării oxidative sau termooxidative, polimerii suferă transformări structurale care au ca urmare modificarea în sens negativ a proprietăților mecanice, chimice, electrice.

Stabilizarea polimerilor cu antioxidanți, absorberi UV sau stabilizatori termici, duce la prelungirea perioadei de viață și a performanțelor polimerului respectiv.

Degradarea sub acțiunea umidității. Degradarea sub acțiunea umidității este un fenomen nedorit mai ales în cazul folosirii materialelor plastice la izolarea cablurilor electrice sau la ambalarea unor produse alimentare.

Degradarea polimerilor sub acțiunea umezelii este efectul permeabilității lor la vapori și apă. Permeabilitatea gazului la polimeri implică absorbția de către polimer a difuzatului, difuzia substanței dizolvate prin filmul de polimer și desorbția pe cealaltă parte a filmului.

Capacitatea de difuzie a apei sau vaporilor de apă este proprietatea care definește permeabilitatea materialelor plastice, fiind un factor important în determinarea utilizării acestor materiale în unele aplicații.

Permeabilitatea față de umezeală este influențată de: *temperatură, umiditatea mediului ambiant, caracterul hidrofil al polimerului, prezența grupelor hidrofile, forțele intramoleculare, structura polimerului și depinde de concentrația mediului de difuzie, de timp, de presiunea hidrostatică, de existența unui echilibru lichid — vapori.*

Coeficientul de permeabilitate — mărimea care definește permeabilitatea — *este numeric egal cu volumul de gaz ce trece prin unitatea de suprafață traversată a filmului, la un gradient de presiune egal cu unitatea, în timp de o secundă*:

$$P = \frac{cm^2 \cdot cm}{cm^3 \cdot s \cdot atm}$$

Comparînd permeabilitățile la apă ale materialelor plastice cu ale unor materiale clasice, se constată că permeabilitatea multor polimeri este intermediară între solidele anorganice și lichidele obișnuite (tabelul 6).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6

Coeficienții de permeabilitate la apă ale unor materiale

Materiale	$P = \frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot atm}$; la 20°C
Metale	$10^{-17} - 10^{-14}$
Săruri, sticle anorganice	$10^{-14} - 10^{-10}$
Polimeri	$10^{-10} - 10^{-7}$
Lichide diverse	$10^{-7} - 10^{-5}$
Hîrtie, piele	$10^{-5} - 10^{1}$
Textile	$10^{1} - 10^{3}$

Cantitatea de apă absorbită pe suprafața unui film polimeric depinde, așa cum s-a mai arătat, de structura polimerului, de temperatură, de timpul de expunere (tabelele 7 și 8).

Tabelul 7

Coeficienți de permeabilitate la apă

Polimeri	Densitate, g/cm³	Temperatură, °C	Coeficient de permeabilitate, P, m²/s·Pa
Polietilenă	0,922	25	$6,8 \cdot 10^{-16}$
	0,922	30	$9,3 \cdot 10^{-16}$
	0,938	25	$1,9 \cdot 10^{-16}$
	0,960	25	$0,9 \cdot 10^{-16}$
Polipropilenă		20	$52,6 \cdot 10^{-17}$
		30	$0,37 \cdot 10^{-17}$

Materialele plastice polare, care conțin grupe hidrofile ca —OH; —COOH; —CO; —NH—; —NH_2; —O—; —CH_3 sînt degradate chiar de umiditatea prezentă în atmosferă. Cu cît sînt mai multe grupe hidrofile, cu atît va fi mai mare cantitatea de umezeală absorbită de material, datorită interacțiunii puternice între radicalii polari și moleculele apei.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8

Cantitatea de apă reţinută de diverşi polimeri

Polimeri	*Cantitatea de apă reţinută, % în 24 h	Temperatura, °C
Polietilenă (d = 0,92 g/cm³)	0,01	39
Polietilenă (d = 0,94 g/cm³)	0,01	37
Polietilenă (d = 0,96 g/cm³)	0,01	37
Polipropilenă	0,005 0,03	38
Polietilena clorosulfonată	—	39
Policlorură de vinil (rigidă)	0,03	38
Policlorură de vinil (plastifiată)	0,4	40
Copolimer clorură de vinil — acetat de vinil	0,2—5,5	39
Policlorură de viniliden	0,1	39
Politrifluorocloretilenă	0,01	40
Politetrafluoretilena	0	40
Polialcool vinilic	30	40
Poliacetat de vinil	—	20
Polistiren	0,03—0,3	39
Poliacrilonitril	1,5	40
Copolimer stiren-acrilonitril	—	40
Polimetacrilat de metil	0,2 —0,4	40
Poliformaldehidă	0,12	23
Poliamidă 6	1,6 —3,3	38
Polietilentereftalat	0,03—2,5	39
Policarbonat	0,35	20
Răşini epoxidice	0,1—0,5	—
Răşini melamino-formaldehidice	0,3—0,5	—
Răşini fenol-formaldehidice	0,15—0,6	—
Celofan	45—115	—
Acetat de celuloză	70—100	—

* Cantitatea de apă reţinută (%) de probe cu grosimea de 3,18 mm, imersate 24 ore.

Scanned with OKEN Scanner

Polimerii polari se caracterizează printr-o absorbție activă, în timpul căreia moleculele de apă se deplasează către interior prin spațiile existente între macromolecule, numărul și mărimea spațiilor depinzînd de temperatură.

Polimerii nepolari sau slab polari absorb umiditatea într-o proporție mult mai mică. Structura tridimensională a polimerilor reticulați constituie un impediment în pătrunderea apei sau umezelii dar în același timp structura asimetrică facilitează pătrunderea moleculelor de apă.

Unele materiale plastice hidrolizează în apă, iar altele se gonflează cînd sînt expuse la umezeală pentru o perioadă lungă de timp.

Umezeala pătrunde în material la diferite adîncimi, producînd degradări neuniforme.

Alternarea perioadelor de umezire—uscare are ca efect fisurarea materialului plastic, permițînd astfel avansarea gradului de degradare prin ușurarea accesului moleculelor de apă în interiorul stratului polimeric.

O izolație electrică cu suprafața rugoasă va absorbi o cantitate de apă mai mare decît o izolație cu suprafața lucioasă.

Unele materiale polimerice se încarcă electrostatic și atrag praful care absoarbe la rîndul lui umezeala din atmosferă, ducînd la scăderea rezistenței de suprafață. Așa se explică schimbarea rezistivității de suprafață la polietilenă sau la politetrafluoretilenă — polimeri nepolari — în cazul expunerii într-o atmosferă umedă.

Umezeala absorbită sau condensată pe izolația electrică duce la deteriorarea proprietăților electrice și anume:

— scăderea rezistivității de volum (fig. 12);

— creșterea constantei dielectrice (fig. 13);

— creșterea valorii tangentei unghiului de pierderi dielectrice (fig. 14);

— scăderea rigidității dielectrice (fig. 15);

— modificarea proprietăților mecanice ale izolațiilor (fig. 16).

Scanned with OKEN Scanner

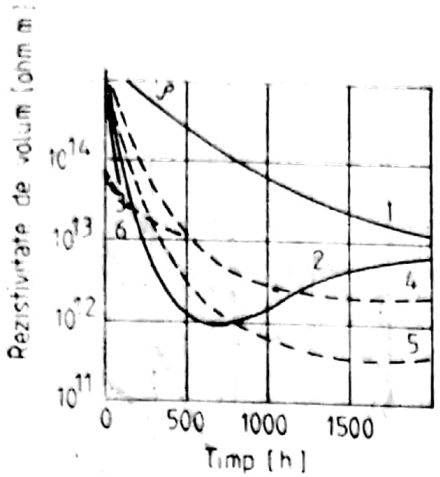
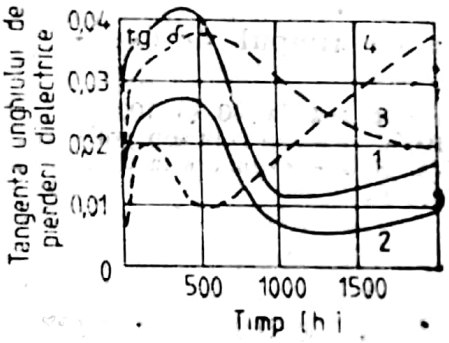
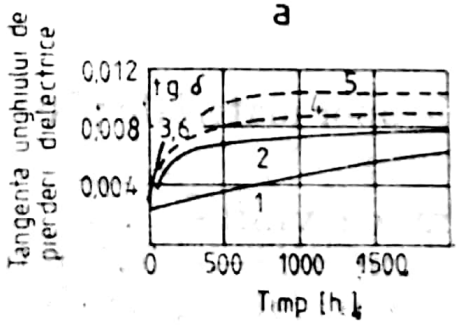


Fig. 12. **Variația rezistivității de volum cu timpul de expunere la un film din policarbonat, cu grosimea de 0,1 mm:**

1, 2, 3 — expunere la apă la 20, 40, 100°C; *4, 5, 6* — expunere la umiditate 100% la 20, 40, 100°C.



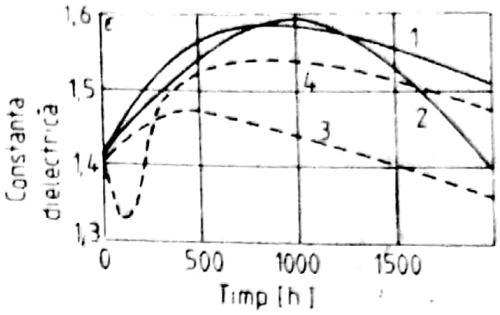
a



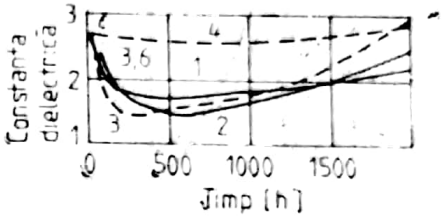
b

Fig. 14. **Variația tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu timpul de expunere, la:**

a — un film din polietilenă; *1, 2* — expunere la apă la 40 și 100°C; *3, 4* — expunere la umiditate la 100% la 40 și 100°C *b* — un film din policarbonat; *1, 2, 3* — expunere la apă la 20, 40 și 100°C; *4, 5, 6* — expunere la umiditate 100% la 20, 40 și 100°C.



a



b

Fig. 13. **Variația constantei dielectrice cu timpul de expunere, la:**

a — un film din polietilenă; *1, 2* — expunere la apă la 40 și 100°C; *3, 4* — expunere la umiditate 100% la 40 și 100°C; *b* — un film din polietilentereftalat; *1, 2, 3* — expunere la apă la 20, 40 și 100°C; *4, 5, 6* — expunere la umiditate 100% la 20, 40 și 100°C.

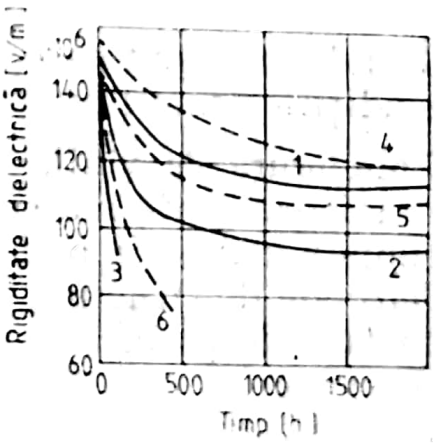


Fig. 15. **Variația rigidității dielectrice cu timpul de expunere, la un film din policarbonat:**

1, 2, 3 — expunere la apă la 20, 40 și 100°C; *4, 5, 6* — expunere la umiditate 100% la 20, 40 și 100°C.

Scanned with OKEN Scanner

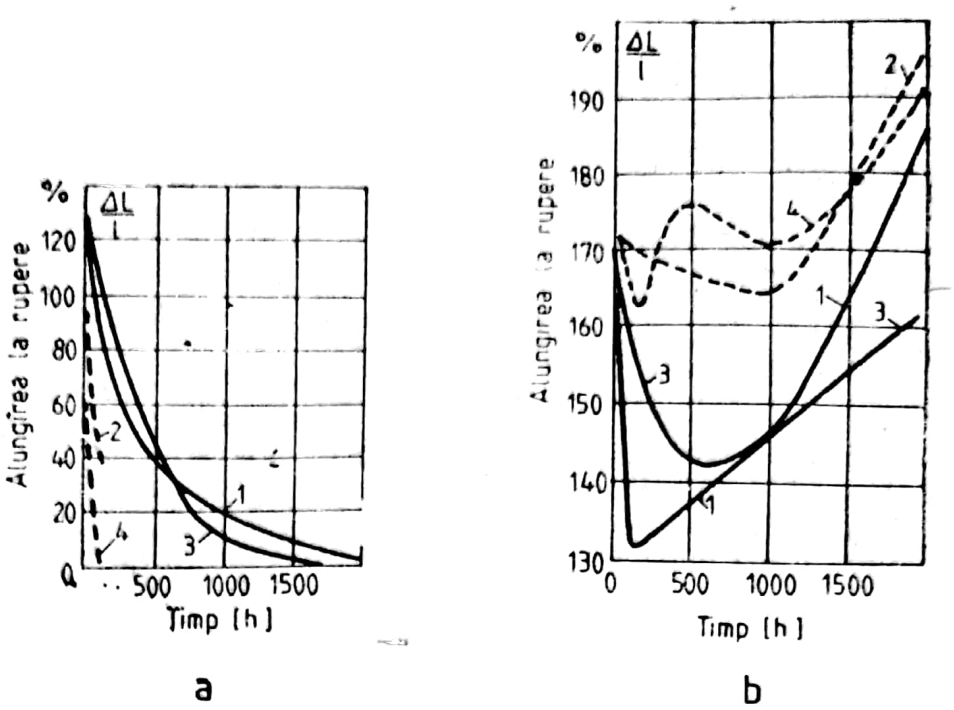


Fig. 16. Variaţia alungirii la rupere cu timpul de expunere, la:

a — un film din policarbonat; *1, 2* — expunere la apă la 40 şi 100°C; *3, 4* — expunere la umiditate 100% la 40 şi 100°C; *b* — un film din polietilenă; *1, 2* — expunere la apă la 40 şi 100°C; *3, 4* — expunere la umiditate 100% la 40 şi 100°C.

2.2.1.2. Rezistenţa la intemperii a cîtorva materiale plastice

În tabelul 9 sînt date rezistenţele unor materiale plastice la condiţiile atmosferice.

Policlorura de vinil. Policlorura de vinil — unul din cele mai rezistente materiale la intemperii — suferă totuşi în timpul utilizării o degradare fotooxidativă, accelerată de defectele de structură ce apar fie în procesul de sinteză, fie în faza de prelucrare cînd materialul este supus degradării termice.

Primul indiciu — vizibil — al degradării policlorurii de vinil este schimbarea la culoare, de la crem la galben şi galben-brun ca urmare a procesului de dehidroclorurare şi care duce la apariţia grupelor cromofore — duble legături conjugate sau grupe carbonilice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9

Rezistența unor materiale plastice la condițiile atmosferice

Materiale plastice		Rezistență	Materiale plastice	Rezistență
Polietilenă j.d.		SR	Polifluorură de vinil	FR
Polietilenă j.d.	S	FR-R	Polifluorură de viniliden	FR
Polietilenă î.d.		SR	Politrifluoretilenă	FR
Polietil nă î.d.	S	FR-R	Politetrafluoretilena	FR
Polipropilenă		SR	Polimetacrilat de metil	FR
Polipropilenă	S	R	Poliacrilonitril	R
Poli-4-metil-pentenă-1		SR	Poliamide	SR
Polistiren		SR	Poliuretani	SR
Polistiren	S	R	Poliimide	SR
Copolimer SAN		SR	Policarbonat	R
Copolimer ABS		SR	Polietilentereftalat	R
Copolimer ABS	S	R	Polioximetilena	SR
Policlorură de vinil		R	Polifenilenoxid	SR
Policlorură de vinil	S	FR-R	Polisulfone	SR
Policlorură de vinil plastifiată		SR	Poliesteri armați cu sticlă	FR-R
			Rășini epoxidice	R
Policlorură de vinil plastifiată	S	R	Rășini fenol-formaldehidice	FR-R
			Rășini ureo-formaldehidice	SR
Policlorură de viniliden		SR-R	Rășini melamino-formaldehidice	FR-R
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil		R	Nitrat de celuloză	FR-R
			Acetat de celuloză	R-SR

Notații: S — polimerul este stabilizat; FR — foarte rezistent; R — mediu rezistent; SR — slab rezistent.

Cînd polimerul primește din mediul înconjurător o energie mai mare decît energiile de legătură ale diverșilor atomi din macromoleculă, atunci catena suferă transformări structurale importante.

Energia de circa 90 kcal/mol — corespunzătoare radiațiilor ultraviolete cu lungimea de undă de 310 mμ — este suficientă pentru a rupe: legătura carbon — clor de 78 kcal/mol; legătura carbon — hidrogen de la carbonul nesaturat; de 73 kcal/mol sau legătura carbon-carbon de 80 kcal/mol. Prezența oxigenului scade valoarea energiei de disociere pentru reacția $RH + O_2 \xrightarrow{h\nu} R^{\cdot} + H_2O$ la circa 30—45 kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

Defectele de structură prezente pe lanțul macromolecular pot fi puncte de plecare ale degradărilor:

— grupa carbonil prin *reacții Norrisch* duce la ruperea catenei:

$$-CH_2-CHCl-CH_2-CO-CH_2-CHCl \begin{cases} \xrightarrow{h\nu} -CH_2-CHCl-\dot{C}H_2+\dot{C}O-CH_2-CHCl- \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO+\dot{C}H_2-CHCl- \\ \xrightarrow{h\nu} -CH_2-CHCl-CH=CHCl+CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2- \end{cases}$$

— dubla legătură suferă o rearanjare a electronilor și în final duce la scindarea catenei:

$$-CH=CH-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl- \xrightarrow{h\nu} -CH^{\pi^*}=CH-$$
$$-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl- \rightarrow -CH=CH-\dot{C}H_2 +$$
$$+\dot{C}HCl-CH_2-CHCl-$$

Structurile cu clor alilic facilitează dehidroclorurarea

$$-CH=CH-CHCl-CH_2- \rightarrow -CH=CH-CH=CH-$$

ducînd în final la obținerea dublelor legături conjugate.

Polimerul cu 7 conjugări pe catenă absoarbe energie din spectrul vizibil, el apărînd colorat.

În prezența oxigenului, fotodegradarea policlorurii de vinil este influențată de prezența unei duble legături care activează grupa metilenică vecină:

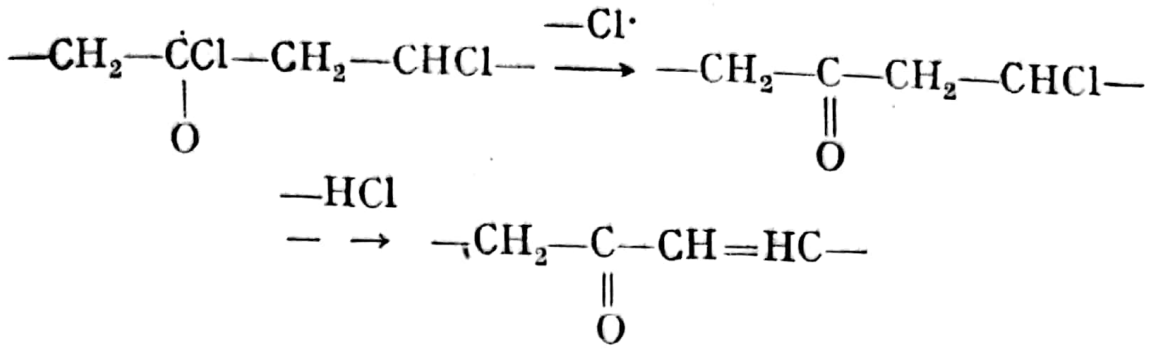
$$-CH=CH-CH_2-CHCl- \xrightarrow{O_2} -CH=CH-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-CHCl- \rightarrow$$

$$-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHCl+H_2O$$

sau de prezența β a clorului la cetone:

$$-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl- \xrightarrow{O_2} -CH_2-\underset{\underset{OOH}{|}}{CCl}-CH_2-CHCl-$$

Scanned with OKEN Scanner



Toate aceste transformări se reflectă în modificarea proprietăţilor mecanice (tabelul 10).

Tabelul 10

Modificarea proprietăţilor mecanice ale policlorurii de vinil nestabilizate, prin expunere la condiţii naturale în diferite zone climatice

Zonă climatică	Grosimea foliei în mm	Durata de expunere, luni	% din valorile iniţiale	
			Rezistenţa la tracţiune	Alungire
Turingia (R.D.G.)	1,00	36	101,0	33,5
Hurbanovo (R.S.C.)	0,38	24	92,0	60,0
Praga (R.S.C.)	4,00	36	109,0	91,5
Shanghai (China)	1,00	15	99,0	50,0

Solicitările termo-mecanice de asemenea accelerează procesele de degradare. Curbele înregistrate cu plastograful Brabender în diverse medii arată variaţia cuplului de malaxare care scade la temperaturi ridicate din cauza scăderii vîscozităţii prin sciziunea mecano-chimică a catenelor (fig. 17).

Rezistenţa policlorurii de vinil la acţiunea mediului înconjurător se îmbunătăţeşte prin stabilizarea polimerului — — utilizarea de stabilizatori faţă de efectele termo şi fotooxidative.

Comparativ cu alte materiale plastice, policlorura de vinil are o rezistenţă slabă la şoc şi foarte slabă în cazul existenţei fisurilor sau la temperaturi joase. Îmbunătăţirea rezistenţei la şoc la temperaturi joase — necesară în cazul plăcilor pentru faţade, jgheaburilor sau conductelor din construcţii.

Scanned with OKEN Scanner

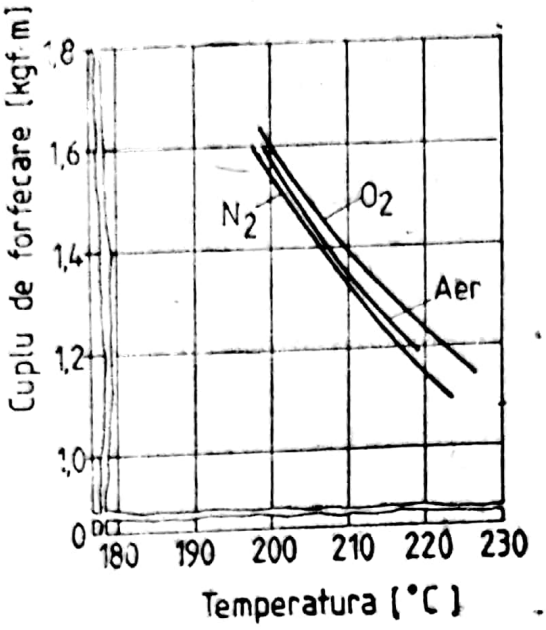


Fig. 17. Influența mediului asupra intensității degradării PVC la diferite temperaturi, determinată prin mărimea cuplului de forfecare la plastograful Brabender.

— se realizează prin compoundarea policlorurii de vinil cu alți polimeri sau copolimeri, de exemplu: copolimer etilenă—acetat de vinil, copolimer stiren—acrilonitril, diverși acrilați, polietilenă clorurată (tabelele 11, 12; fig. 18).

Tabelul 11

Polimeri de aliere pentru îmbunătățirea unor proprietăți ale policlorurii de vinil

Polimerul	Proprietăți îmbunătățite	Utilizări curente
Copolimer ABS	Compatibilitate, flexibilitate, rezistență la șoc, proprietăți climatice	Conducte, produse calandrate și presate, corpuri cave
Polimeri acrilici	Proprietăți optice, climatice, termoformabilitate, rezistență la șoc	Plăci și butelii transparente
Polietilenă clorurată	Proprietăți chimice și climatice, compatibilitate, termoformabilitate, rezistență la șoc mai ales la temperaturi scăzute	Elemente pentru ambutisare, plăci ondulate, conducte

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12

Variația alungirii unor probe de policlorură de vinil modificată, expuse la condițiile naturale

Policlorură de vinil modificată cu	% din valorile inițiale ale alungirii	
	după 2 luni de expunere	după 4 luni de expunere
Copolimer ABS	20	13
Polimeri acrilici	60	40
Polietilenă clorurată	94	100

Observații: Probele au fost expuse în Arizona — S.U.A.

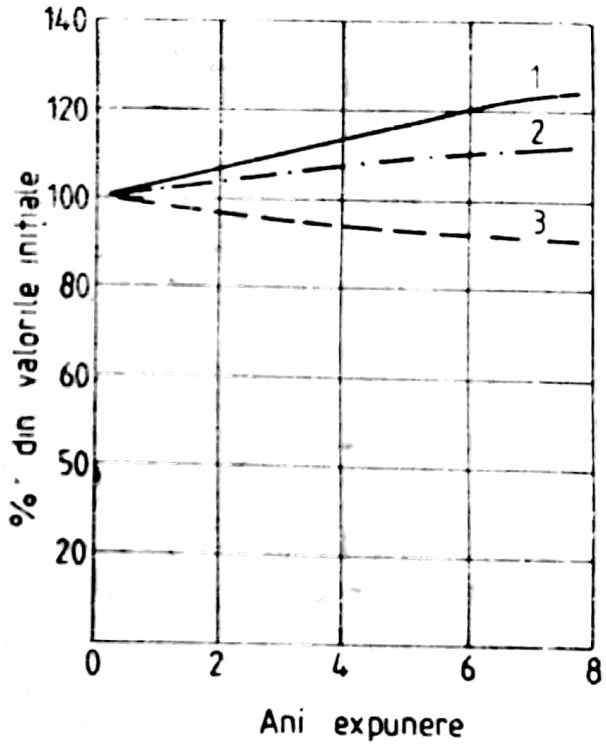


Fig. 18 Modificarea proprietăților mecanice ale polietilenei clorurate după expunere la lumina solară în Arizona (SUA):
1 — modulul 100%; *2* — rezistența la tracțiune; *3* — alungirea %.

Polietilena. Exploatarea polietilenei în condițiile atmosferice are ca efect: modificarea aspectului exterior — — schimbarea la culoare spre galben-brun, apariția de fisuri, materialul devine casant și sfărîmicios; modificarea structurii chimice — apariția de radicali și grupe inițiatoare ale degradării fotochimice; modificarea proprietă-

ţilor mecanice şi electrice ca urmare a scindării macromoleculelor sau reticulărilor.

Temperatura accelerează degradarea polietilenei şi aşa sensibilă la radiaţiile UV mai ales în prezenţa oxigenului.

Polietilenele ramificate sînt mai susceptibile degradării datorită existenţei legăturii carbon terţiar — hidrogen; de altfel zonele amorfe fiind mai afînate permit pătrunderea mai adîncă a oxigenului sau a apei.

Urmele de metal de la catalizatorii de polimerizare tip Ziegler accelerează scindarea peroxizilor formaţi în timpul procesului de fotooxidare, propagînd astfel degradarea catenei prin producerea de noi radicali.

Defectele de structură ca nesaturări sau grupe cetonice sînt mai repede atacate de factorii atmosferici şi facilitează degradarea, uneori pînă la reticulare:

$$\begin{array}{l} R{-}CH_2{-}CH_2{-} \\ \quad{-}CH_2{-}CH_2{-} \end{array} \xrightarrow[O_2]{h\upsilon} R{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + R{-}CH_2{-}\dot{C}O \rightarrow CO + R{-}\dot{C}H_2$$

$$\xrightarrow[O_2]{h\upsilon} R{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CO{-}CH_2{-}R$$

$$\xrightarrow[O_2]{h\upsilon} R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + R{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H$$

Aldehida formată promovează fotooxidarea la peracizi sau formarea de grupe carbonil:

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H \xrightarrow{h\upsilon} R{-}\overset{\overset{\displaystyle O^*}{\|}}{C}{-}H \xrightarrow{O_2} R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OOH$$

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H \xrightarrow{\frac{1}{2}\,O_2} R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH$$

Scanned with OKEN Scanner

Radicalii $R—\dot{C}H_2—$ formați în primul stadiu al degradării în prezența oxigenului se transformă treptat în alți radicali capabili de a propaga degradarea:

$$R—\dot{C}H_2 + O_2 \rightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$$

$$ROOH \xrightarrow{h\upsilon} RO\cdot + HO\cdot$$

În catenele cu nesaturări este activată poziția α față de grupa metilen și prin reacții înlănțuite se poate ajunge la reticulări:

$$R—CH_2—CH=CH—CH_2—R \rightarrow R—\dot{C}H—CH=CH—CH_2—$$

$$—R \xrightarrow{O_2} R—CH(O\dot{O})—CH=CH—CH_2—R \xrightarrow{RH} R—CH—(OOH)—$$

$$—CH=CH—CH_2—R + R—CH_2—CH_2—\dot{C}H$$

$$R—CH_2—CH_2—\dot{C}H \quad R—CH_2—CH_2—CH_2$$

$$R—\dot{C}H—CH=CH—CH_2—R \rightarrow R—CH—CH=CH—CH_2—R$$

Aceste modificări structurale se reflectă în proprietățile fizice sau electrice.

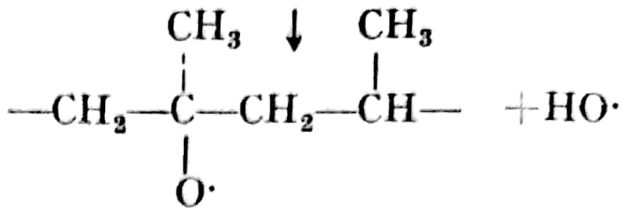
În fig. 19 și 20 sînt ilustrate scăderile rezistenței la tracțiune și alungirii la PE j.d. în funcție de timpul și perioada de expunere într-un climat moderat.

În fig. 21 se remarcă efectul cumulat în cazul solicitărilor mecanice în condițiile atmosferice.

Polipropilena. Prin natura sa chimică polipropilena este mai puțin stabilă comparativ cu polietilena, datorită atomului de carbon terțiar a cărui legătură cu hidrogenul este labilă:

$$—CH_2—\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}—CH_2—\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}— \xrightarrow[\text{urme catalizitor}]{h\upsilon + O_2} —CH_2—\underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}—CH_2—\underset{\underset{\downarrow}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}— + h\nu$$

(hidroperoxizi)
(prin reacţie Norrish)



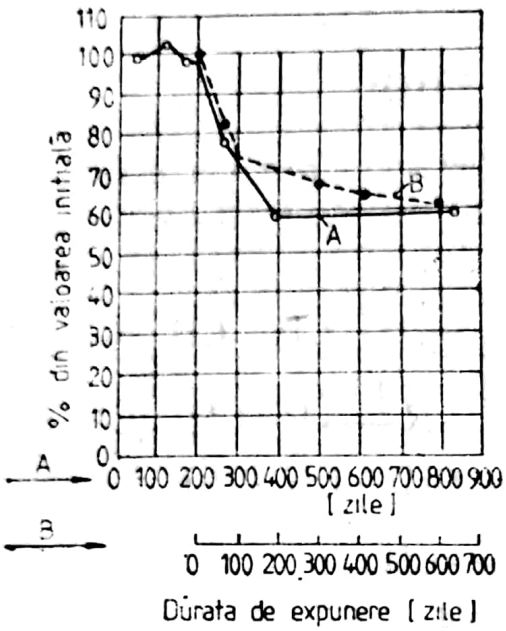


Fig. 19. Modificarea rezistenţei la tracţiune a unor probe de polietilenă j.d. expuse condiţiilor atmosferice, în climatul moderat al Europei centrale:

A — probe expuse începînd din toamnă;
B — probe expuse începînd din primăvară.

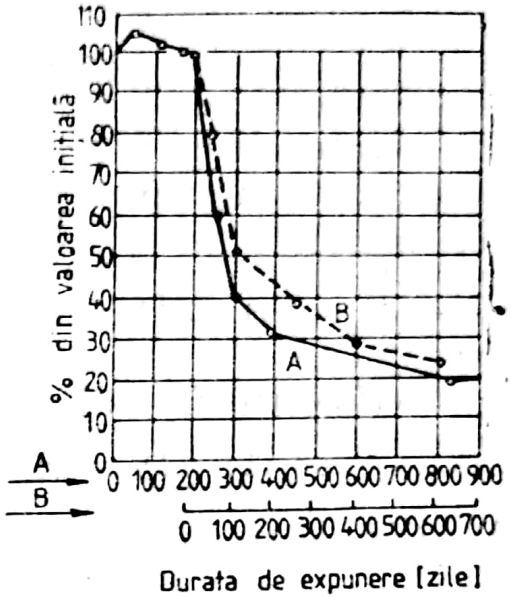


Fig. 20. Modificarea alungirii la tracţiune a unor probe de polietilenă j.d. expuse condiţiilor atmosferice în climatul moderat al Europei centrale:

A — probe expuse începînd din toamnă;
B — probe expuse începînd din primăvară.

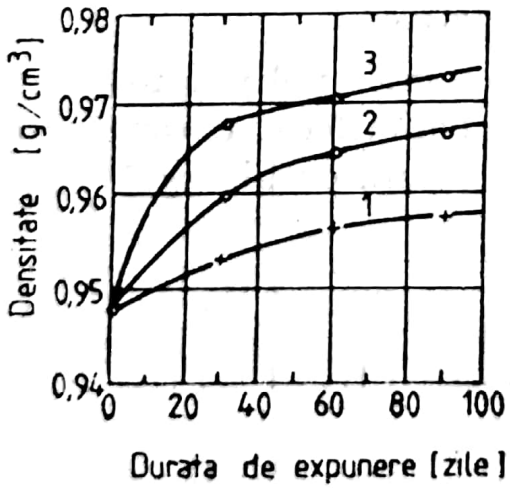
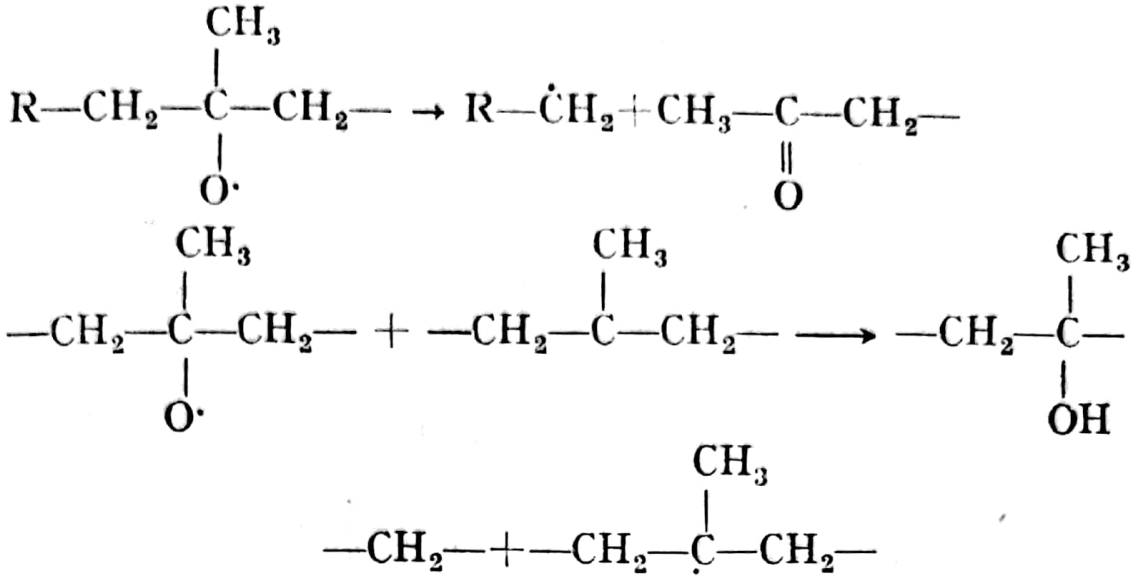


Fig. 21. Modificarea densităţii unor probe de polietilenă î.d. expuse condiţiilor atmosferice în zona Sofiei (Bulgaria):

1 — fără influenţa forţelor exterioare; *2* — sub o presiune de 3,3 N/mm²; *3* — sub o presiune de 6,7 N/mm².

Scanned with OKEN Scanner

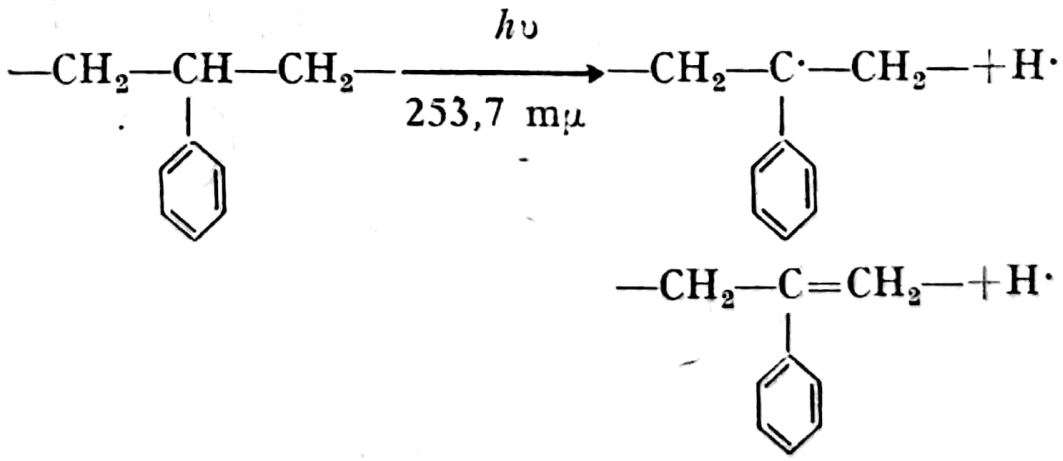


Polipropilena izotactică, datorită structurii sale compacte, este mai puţin atacată de oxigen decît polipropilena atactică chiar la temperaturi mai mari. Polipropilena supusă acţiunilor factorilor atmosferici îşi modifică structura prin ruperea catenei şi apariţia de noi grupări: grupări vinil 22%; carboxil 17%; esterice 39%; cetonice 8%; aldehidice 8% (fig. 22).

În fig. 23 sînt reprezentate variaţiile unor proprietăţi mecanice, cu timpul de expunere la intemperii.

Polistirenul. Datorită structurii sale etilenice cu grupe fenil, polistirenul este destul de rezistent la termooxidare dar foarte sensibil la fotooxidare cînd apar fisuri în material, caz în care se îngălbeneşte şi îşi modifică proprietăţile fizico-mecanice şi electrice.

Sub influenţa radiaţiilor cu lungimi de undă de 253,7mμ este eliminat hidrogenul de la carbonul terţiar şi se formează un macroradical sau o terminaţie de lanţ cu o nesaturare:



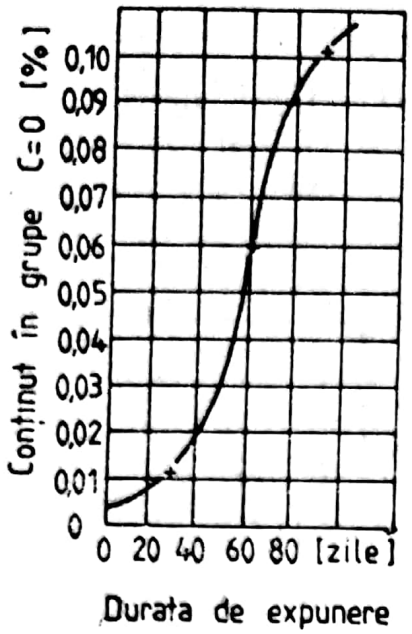


Fig. 22. Conținutul în grupe carbonil la polipropilena expusă condițiilor atmosferice

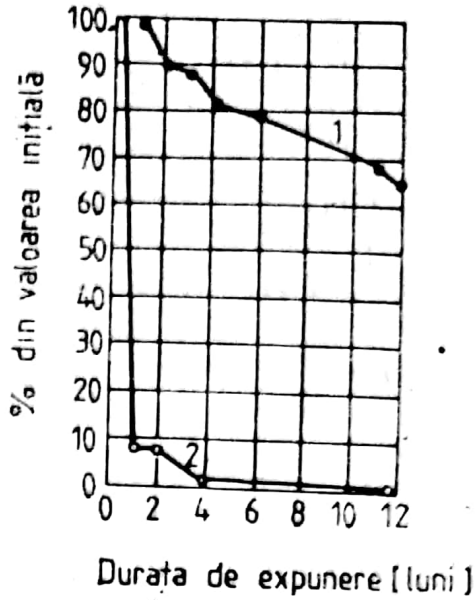
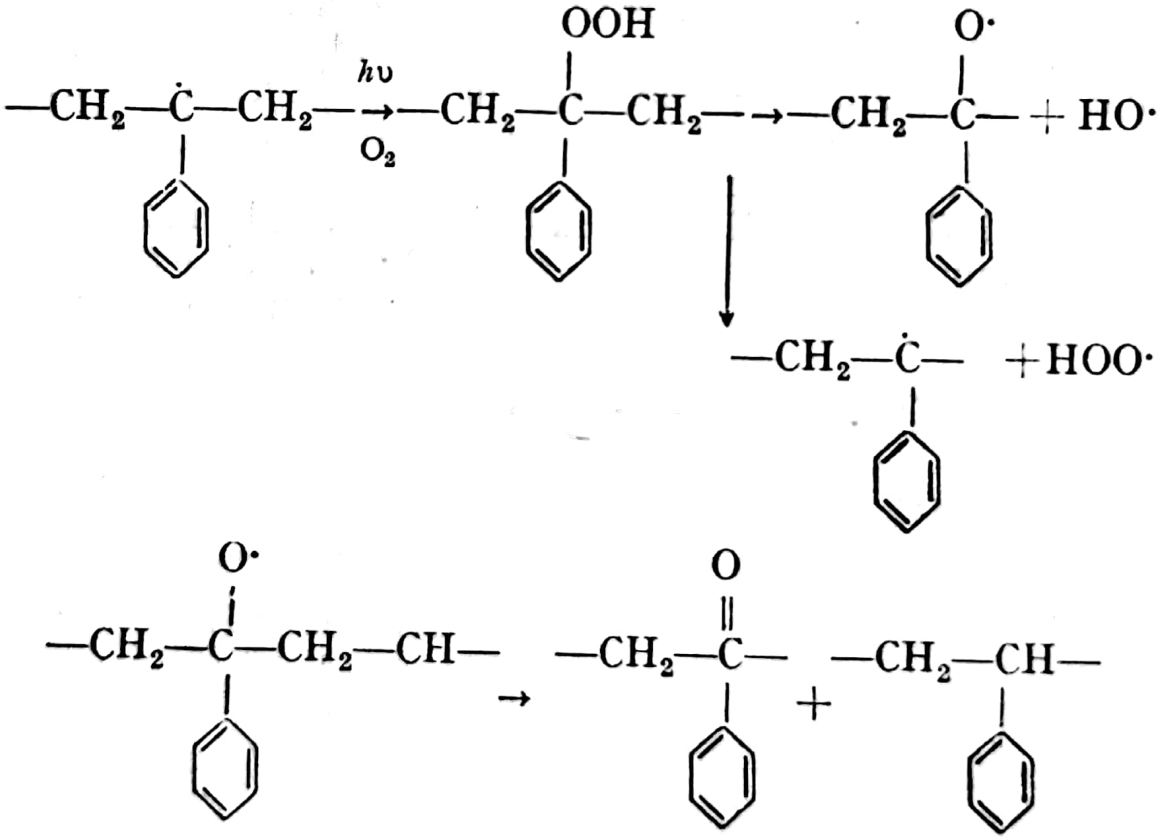
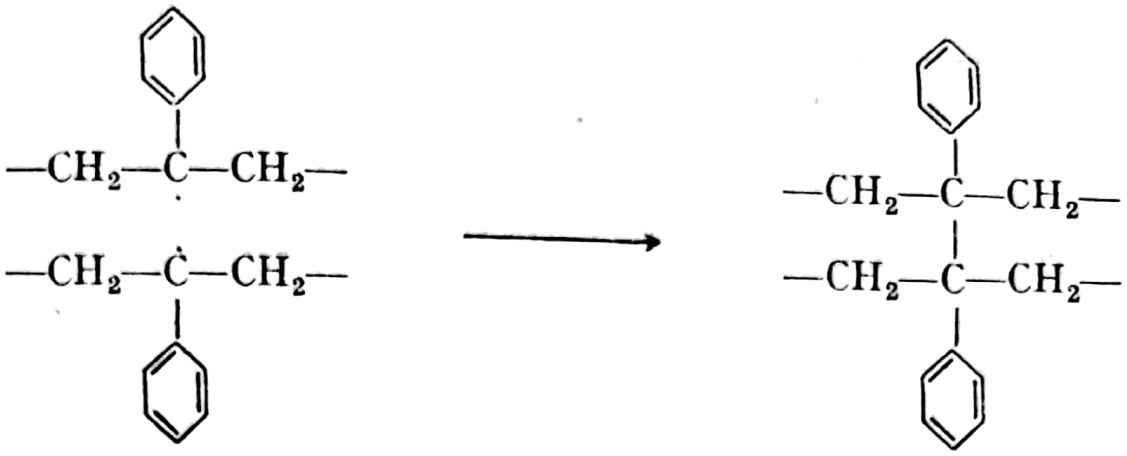


Fig. 23. Modificarea rezistenței la tracțiune (curba *1*) și a alungirii la tracțiune (curba *2*) la o probă de polipropilenă nestabilizată expusă condițiilor atmosferice (grosimea probei 4 mm).

În prezența oxigenului macroradicalul trece în hidroperoxid care scindează la rîndul lui:



De multe ori întreruperea lanțului de degradare se face prin unirea a doi macroradicali, ducînd astfel la o reticulare:



Prin aceste reacții ce au loc în timpul expunerii la factorii atmosferici, catena polistirenului scindează degajînd substanțe mic moleculare, ca urmare greutatea se modifică, prin formarea de duble legături conjugate, materialul se îngălbenește. Modificarea proprietăților mecanice și electrice depinde în mare măsură și de procedeul de polimerizare — polimerul obținut prin blocpolimerizare fiind cel mai stabil (fig. 24) datorită absenței impurităților din masa de reacție (tabelul 13).

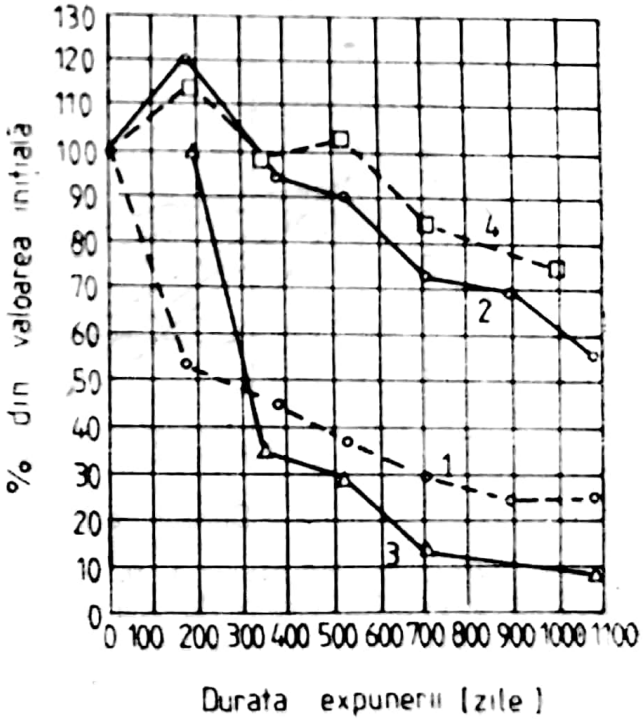


Fig. 24 Modificarea rezistenței la tracțiune a polistirenului, prin expunere la condițiile atmosferice:

1 — PS suspensie — expus din mai; *2* — PS masă — expus din mai; *3* — PS suspensie — expus din noiembrie; *4* — PS masă — expus din noiembrie.

Tabelul 13

Modificarea rezistenței la șoc și a pierderilor în dielectric la polistirenul expus la condiții naturale, timp de un an

Locul expunerii	% din valorile inițiale ale rezistenței la șoc			Indicele de pierderi în dielectric		
	PS masă	PS suspensie	PS emulsie	PS masă	PS suspensie	PS emulsie
Tașchent	56,0	45,7	70,0	0,0010	0,0009	0,0011
Leningrad	72,6	68,3	79,5	0,0007	0,0007	0,0012
Batumi	64,5	58,9	77,6	0,0009	0,0009	0,0012
				0,0002*	0,0002*	0,0005*

*Valorile inițiale ale indicelui de pierderi în dielectric.

În fig. 25 se reprezintă modificarea rezistenței la tracțiune a unor probe de polistiren expuse la intemperii în diferite zone climatice.

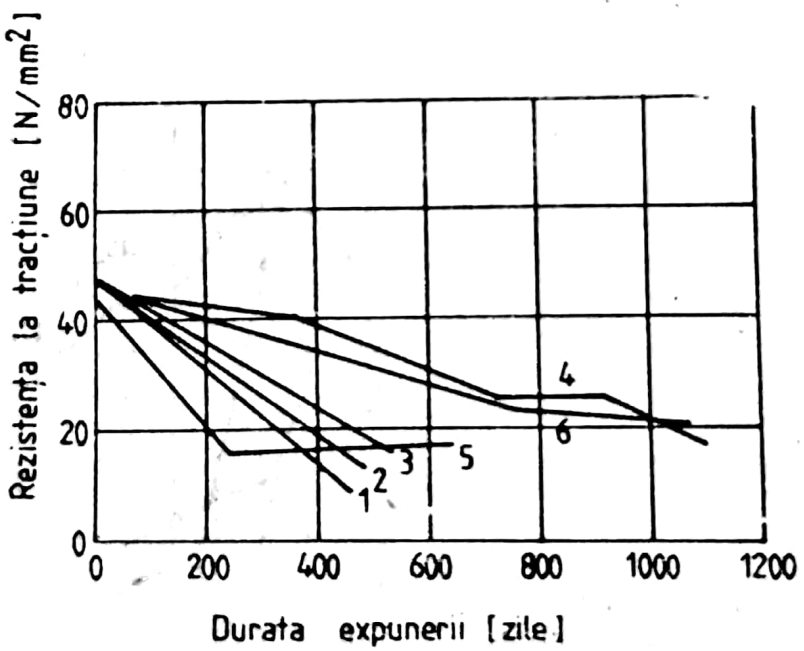


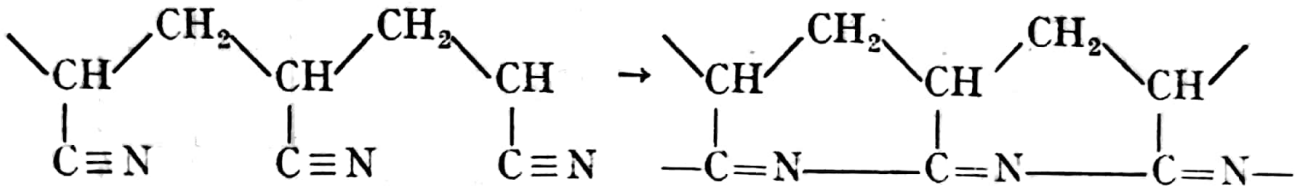
Fig. 25. Modificarea rezistenței la tracțiune a polistirenului expus la condiții atmosferice în diferite zone climatice:

1 — Arizona (SUA); *2* — Florida (SUA); *3* — Massachusetts (SUA); *4* — Leipzig (RDG); *5* — Durrez (Albania); *6* — Hurbanovo (RSC).

Scanned with OKEN Scanner

Copolimer stiren-acrilonitril (SAN). Copolimerul stiren-acrilonitril — cu 70—85 % stiren — posedă o serie de proprietăţi superioare polistirenului cum ar fi rigiditatea, stabilitatea faţă de unii agenţi chimici, dar este mai fragil, fapt ce limitează utilizarea sa.

În condiţii atmosferice suferă aceleaşi transformări ca şi polistirenul — îngălbenire, apariţia de fisuri, scăderea masei moleculare şi a vîscozităţii — toate aceste modificări sînt influenţate şi de prezenţa acrilonitrilului (fig. 26); ca urmare a formării dublelor legături conjugate $>C=N-$, polimerul îşi schimbă culoarea.



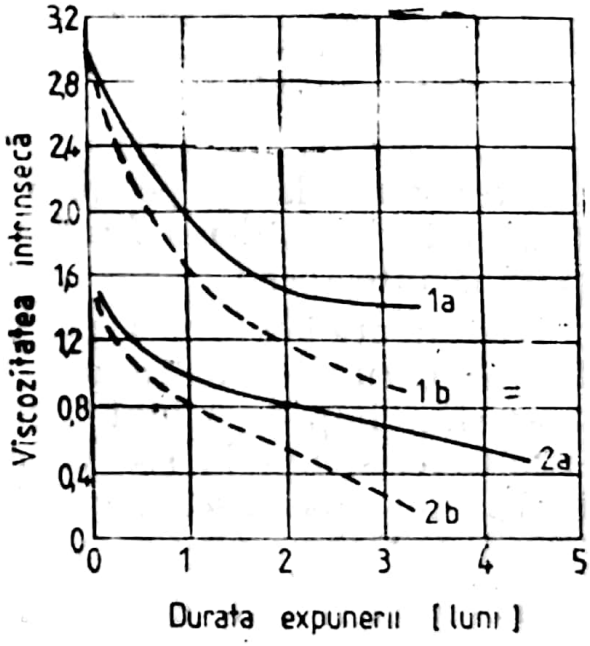


Fig. 26. Modificarea vîscozităţii intrinseci la unele probe de copolimer SAN, expuse condiţiilor atmosferice;

1 — copolimer cu 28% acrilonitril; *a* — expunere în climat moderat umed; *b* — expunere în climat cald-umed; *2* — copolimer cu 20% acrilonitril; *a* — expunere în climat moderat umed; *b* — expunere în climat cald-uscat;

Copolimer acrilonitril-butadienă-stiren (ABS). Modificarea proprietăţilor copolimetului ABS, comparativ cu ale homopolimerului, se datorează în principal prezenţei com-

ponentei elastomere care implică mărirea rezistenței la șoc și la tracțiune dar, totodată, scade rezistența la termo și fotooxidare datorită existenței unor nesaturări.

Prezența urmelor de inițiatori — săruri de cobalt sau fier și a peroxizilor — facilitează și accelerează degradarea copolimerului ABS. Exploatarea copolimerului ABS în condițiile atmosferice are ca efect scăderea rezistenței la șoc (fig. 27) și la încovoiere (fig. 28).

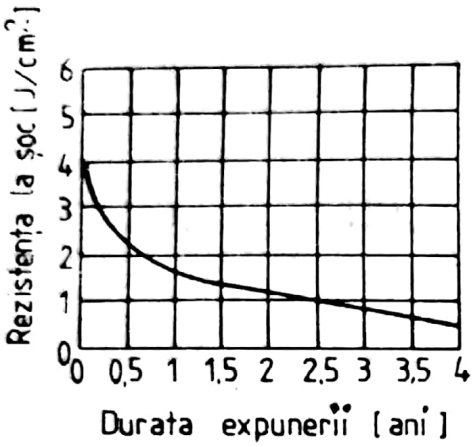


Fig 27 Modificarea la șoc a copolimerului ABS expus la condițiile atmosferice.

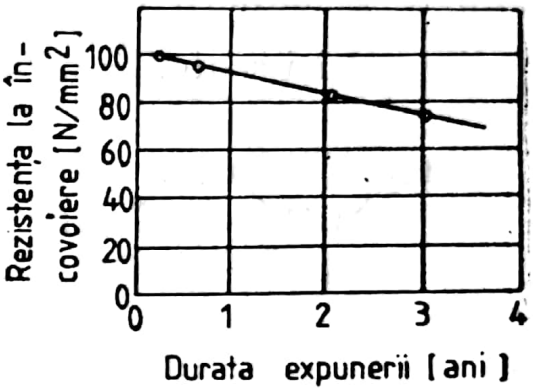


Fig. 28 Modificarea rezistenței la încovoiere a copolimerului ABS expus la condițiile atmosferice.

Rezistența la șoc pe epruvete crestate scade cu scăderea temperaturii, scăderea fiind accentuată de o expunere inițială la intemperii.

Rezistența la șoc pe o epruvetă crestată scade de la +20°C la —20°C cu 43% în timp ce probei expuse la condiții atmosferice timp de 3 luni îi scade rezistența cu 75,5%. La +20°C rezistența la șoc pe epruvete crestate expuse trei luni la intemperii scade cu 12,5%, iar la —20°C cu 62,3% față de valorile probei neexpuse.

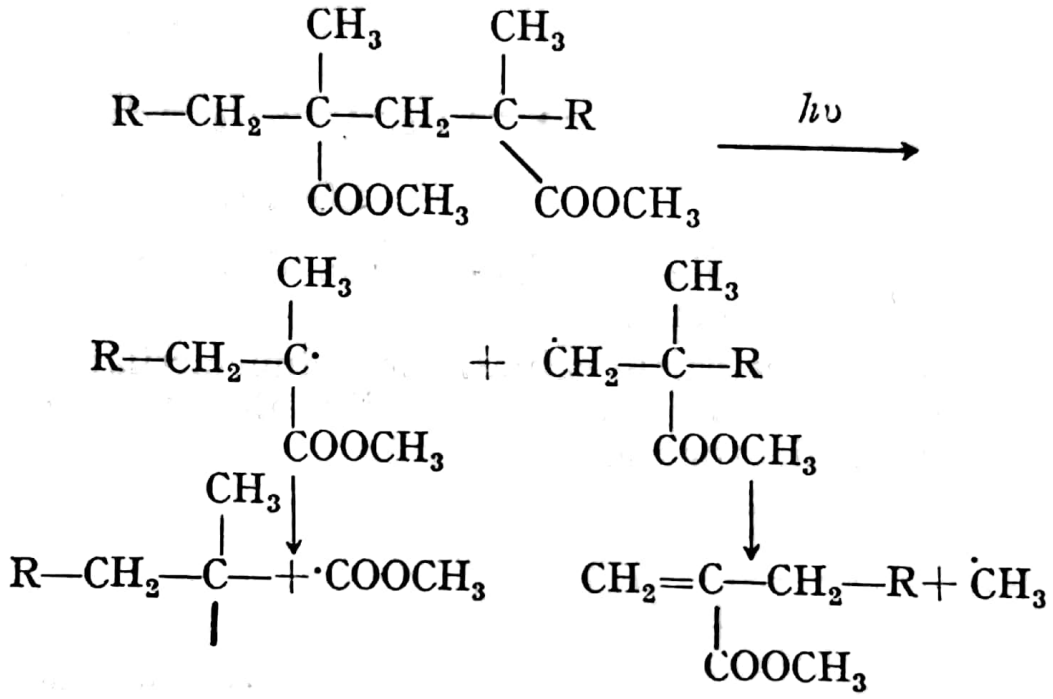
Polimetacrilatul de metil. Polimetacrilatul de metil are o bună rezistență la termo și fotodegradare; are o bună rezistență la șoc comparativ cu sticla obișnuită.

Toate aceste caracteristici plus transparența îl fac utilizabil în construcții și în alte domenii unde înlocuiește sticla, excepție făcînd reperele expuse la zgîriere.

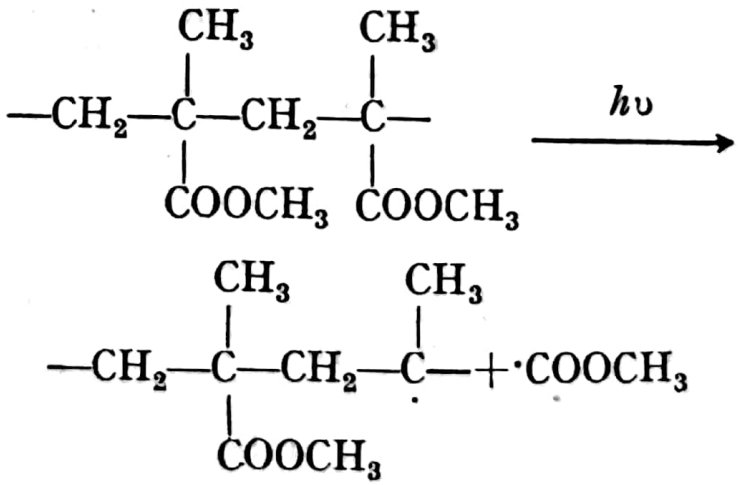
Scanned with OKEN Scanner

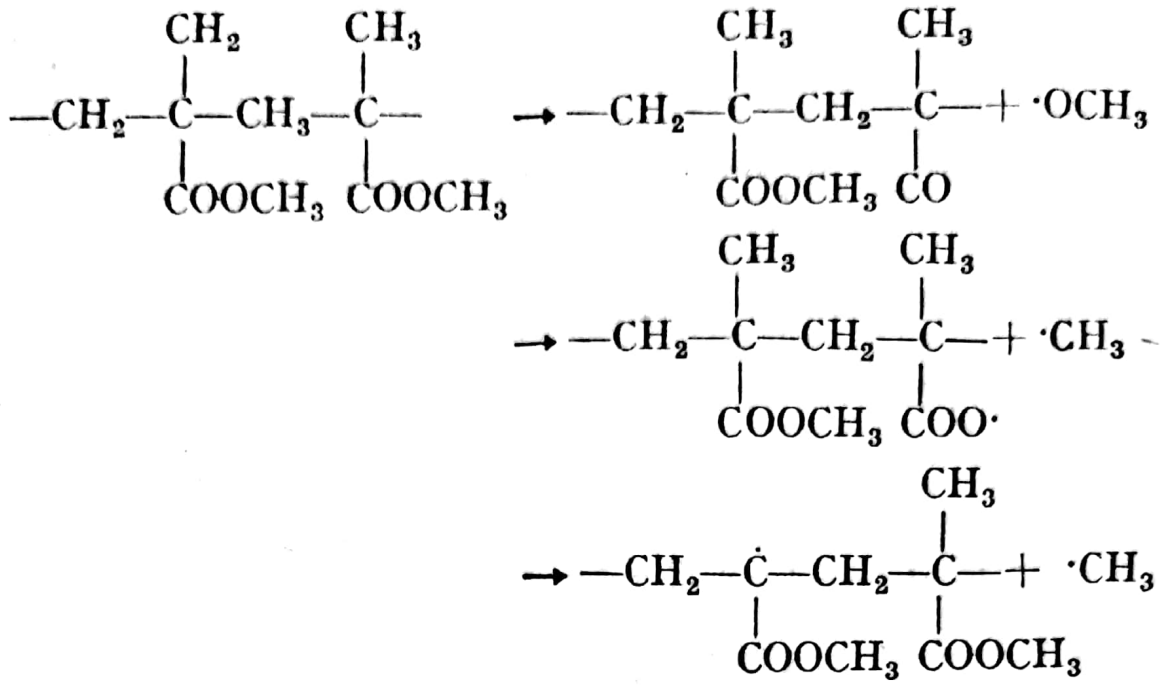
Degradarea termică a sticlei organice — polimetacrilatul de metil duce printr-un mecanism radicalic la scindarea catenei. Oxigenul prezent în atmosferă conduce la formarea de hidroperoxizi și mai departe la compuși cu grupe carbonil.

Fotodegradarea are loc la lungimi de undă mai mari de 285 mμ cînd se formează prin scindarea legăturii carbon—carbon macroradicali care la rîndul lor elimină radicali mic moleculari:



De asemenea, grupele ester sau metil pot fi afectate de acțiunea radiațiilor UV:





Prin spectroscopie în infraroșu s-au depistat și grupe aldehidice și nesaturări.

Una din principalele calități ale polimetacrilatului de metil — transparența — nu este sensibil afectată de expunerea la condițiile atmosferice (fig. 29).

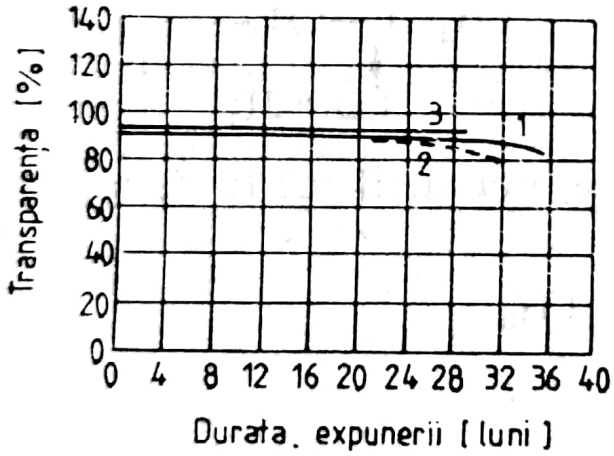


Fig. 29. **Modificarea transparenței polimetacrilatului de metil expus la condițiile atmosferice:**

1 — **expunere la New York;** *2* — **expunere în Panama;** *3* — **expunere în Africa Centrală.**

Rezistența la șoc scade cu 8—10% în primii 4 ani de expunere la intemperii, în timp ce celelalte proprietăți mecanice scad cu mai mult (fig. 30).

Solicitările mecanice în timp duc la apariția de fisuri și apoi la ruperea materialului (tabelul 14).

Scanned with OKEN Scanner

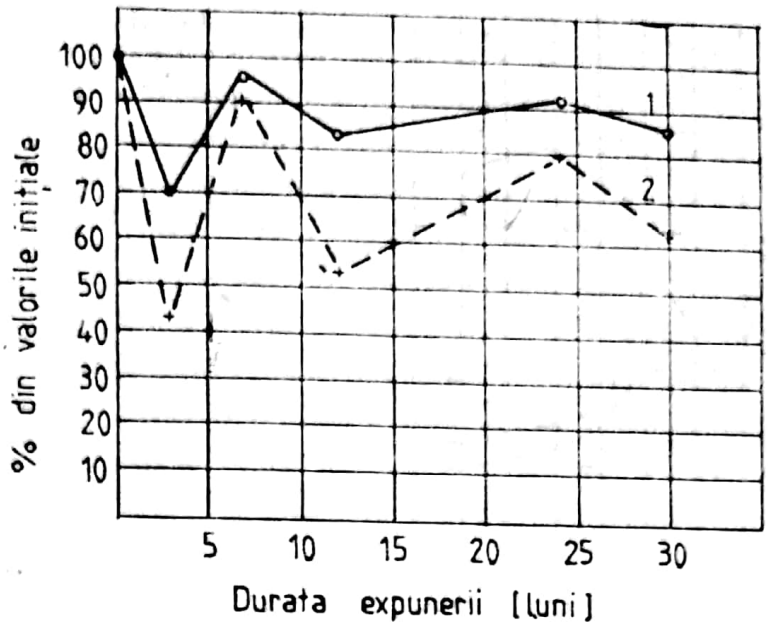


Fig. 30. Modificarea proprietăților mecanice ale polimetracrilatului de metil expus la condițiile atmosferice:

1 — rezistența la tracțiune; *2* — alungirea la tracțiune.

Tabelul 14

Influența solicitărilor mecanice asupra polimetacrilatului de metil expus la condiții naturale

	Forța de tracțiune la rupere, N/mm²		
	14	21	28
Timpul pînă la apariția primelor fisuri (zile)	212	109	15
Timpul pînă la rupere (zile)	616	233	92

Poliamide. Poliamidele sub influența factorilor atmosferici se fisurează, își schimbă culoarea, își modifică dimensiunile (fig. 31).

Termooxidarea poliamidelor începe pe la 70—80°C cu formarea de hidroperoxizi macromoleculari care mai departe se transformă în catene sau radicali cu grupe aldehidice și aminice.

Scanned with OKEN Scanner

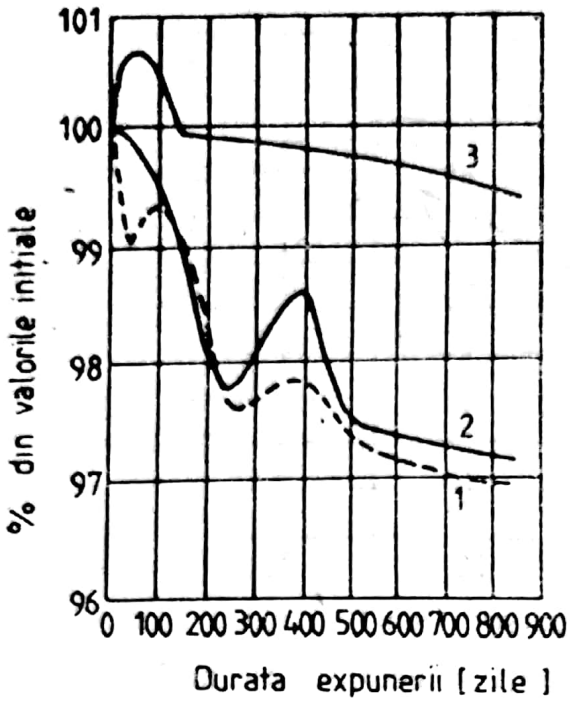


Fig. 31. Modificarea dimensiunilor unei probe de policaprolactamă expusă la condiții atmosferice: *1* — lungime, *2* — lățime; *3* — grosime.

Radiațiile ultraviolete favorizează fotodescompunerea prin ruperea directă a legăturii — C..N — și formarea de macroradicali:

$$-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-CH_2 \xrightarrow{h\upsilon}$$

$$-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot + \cdot NH-CH_2-$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow +H\cdot$$

$$-\dot{C}H_2-CH_2-\dot{C}H_2+CO \qquad H_2N-CH_2-$$

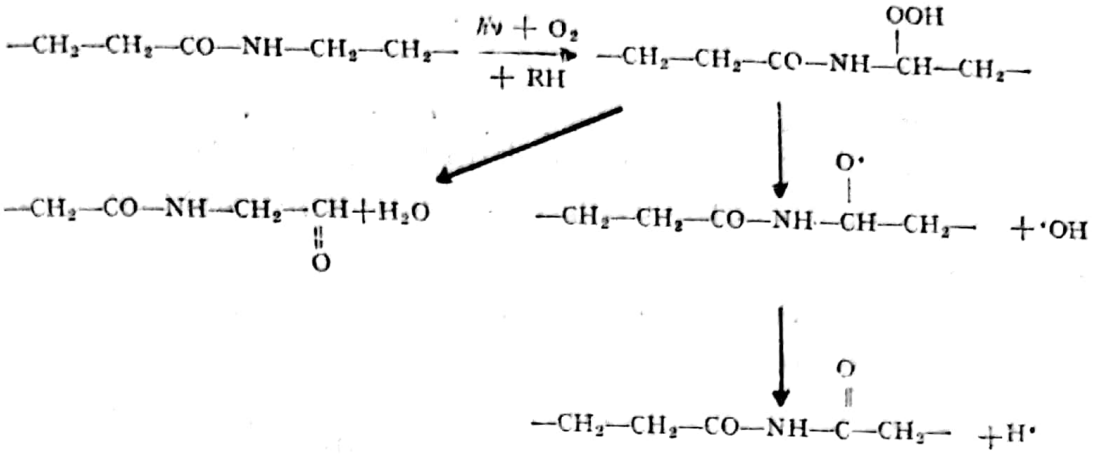
$$\downarrow$$

$$-CH=CH_2+CH\cdot_2$$

sau extracția de hidrogen de la α carbonilul adiacent amidei și formarea unei duble legături.

Fotodegradarea în prezență de oxigen are loc cu formarea hidroperoxizilor care prin pierderea grupei hidroxil și recombinări duc la formarea de grupe hidroxilice, carbonilice sau carboxilice.

Scanned with OKEN Scanner



La poliamide, umezeala este un factor important de degradare, acționînd prin hidroliză. Higroscopicitatea acestei clase de polimeri este de aproximativ 4% la o umiditate de 65%.

Prin expunere la intemperii, ca urmare a acțiunii cumulate a radiațiilor oxigenului, apei, căldurii, poliamidele își modifică atît rezistența și alungirea la rupere (fig. 32) cît și proprietățile electrice.

După un an de expunere în climă temperată, tangenta unghiului de pierderi dielectrice la 60 Hz crește de la 0,023

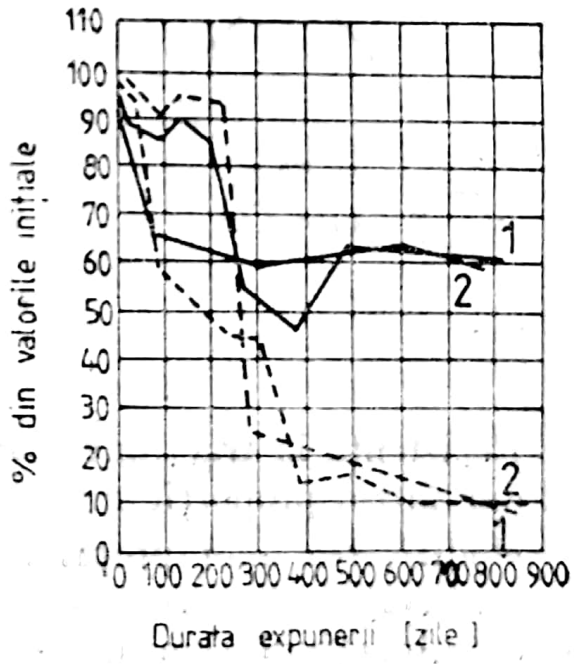


Fig. 32 Modificarea proprietăților mecanice ale unor probe de policaprolactamă expusă la condiții atmosferice:

——— rezistența la tracțiune; — — — alungirea la tracțiune: *1, 1'* — expunere începînd cu luna noiembrie; *2, 2'* — expunere începînd cu luna mai.

la 0,045 în timp ce constanta dielectrică la 60 Hz scade de la 3,7 la 3,3.

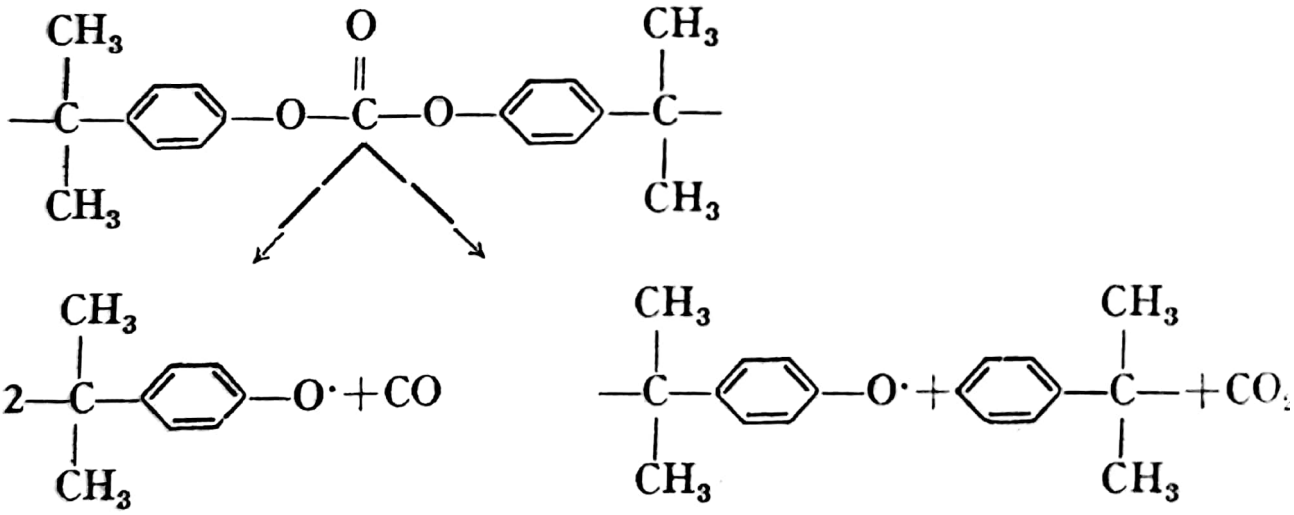
Policarbonații. Datorită proprietăților deosebite pe care le au sînt folosiți ca tehnopolimeri în industriile cele mai pretențioase, ca înlocuitori de materiale clasice sau ca materiale noi.

Policarbonații au o bună stabilitate termică; în prezența oxigenului se termooxidează începînd de la 130°C.

Datorită grupelor polare, au o absorbție de apă care în unele condiții poate conduce la hidroliză.

Datorită capacității de a se autostabiliza printr-un proces de rearanjare fotochimică, policarbonații sînt rezistenți la radiații, fiind mai rezistenți decît poliamidele.

Sensibili la lungimi de undă de 285—305 mμ și 330—360 mμ, policarbonații se degradează prin ruperea legăturii carbon-oxigen și eliberarea de mono și dioxid de carbon.



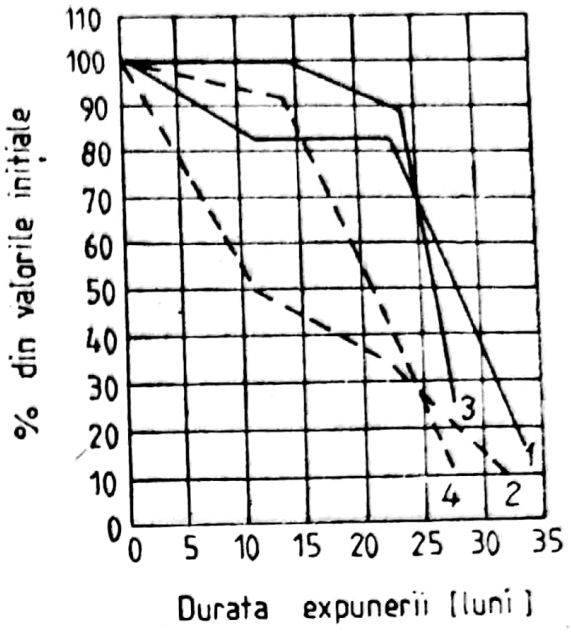
Rezistența la tracțiune scade prin expunere la intemperii dar într-o proporție mai mică decît alungirea (fig. 33).

Modificarea unor proprietăți electrice în prezența apei și a umezelii au fost arătate la capitolul care tratează degradarea sub acțiunea umidității.

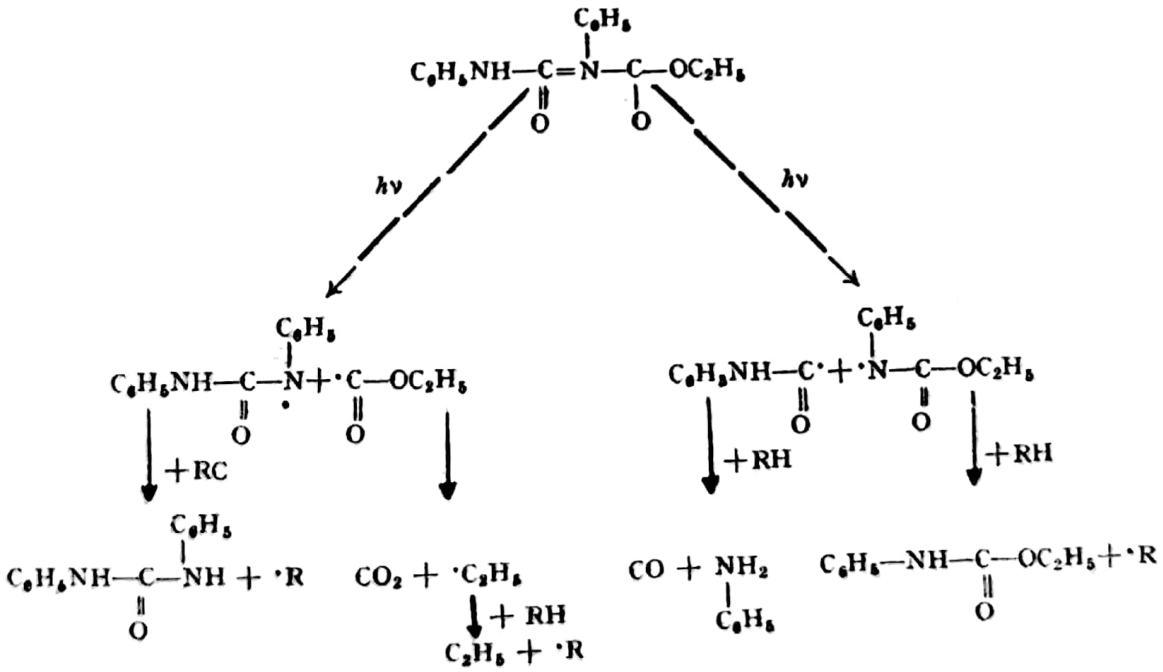
Scanned with OKEN Scanner

Fig. 33. Modificarea proprietăţilor mecanice ale unei folii de 0,2 mm de policarbonat, expusă la condiţiile atmosferice:

——— rezistenţa la tracţiune; – – – alungirea la tracţiune *1, 2* — expunere la Leipzig (RDG); *3, 4* — expunere în Turingia (RDG);



Poliuretanii. Indiferent de sortiment — materiale rigide, semirigide sau flexibile — la utilizarea în condiţii atmosferice poliuretanii suferă în principal acţiunea razelor solare cu lungimi de undă 334—411 mμ la care se rupe legătura —C—N—:



La poliuretanii pe bază de diizocianați aromatici rezistența la degradarea fotochimică este în ordinea:
poliesteriuretani > policteriuretani > politioeteriuretani

Prin expunere la intemperii timp de un an a unor probe de poliuretani ce conțin 18—60 g naftalin 1-5 diizocianat la 100 g poliester nu s-au obținut schimbări considerabile ale proprietăților mecanice (tabelul 15).

Tabelul 15

Proprietățile mecanice ale poliuretanilor după 1 an de expunere la intemperii

	Conținut de diizocianat, g/100 g poliester		
	18	30	60
Rezistența la tracțiune, % din valoarea inițială	50	82	82
Alungirea remanentă, % din valoarea inițială	83	90	68
Duritate Shöre	96	102	101

Degradarea poiluretanilor este un proces complicat și încă neelucidat pe deplin; depinde în mare măsură de materiile prime, de tehnologia de obținere, de compoziția și structura polimerilor rezultați.

Rășini epoxidice. Rășinile epoxidice sînt materiale termostabile cu proprietăți mecanice și electrice bune. Prezența grupelor polare hidroxilice, eterice sau esterice, determină adeziunea la o gamă largă de materiale, fiind folosite ca materiale de protecție sau la obținerea stratificatelor pentru produse de turnare.

Utilizările rășinilor epoxidice sînt limitate în condițiile expunerii la lumină solară.

Schimbarea la culoare — îngălbenirea — după 6 luni de expunere la soare, ca și modificarea proprietăților mecanice sau electrice după perioade mai mari de expunere, sînt urmări ale transformărilor structurale petrecute sub influența radiațiilor și a oxigenului, cînd au loc scindări

de catene, formare de peroxizi, hidroperoxizi, aldehide și chiar reticulări.

Rezistența la îmbătrînire, modificările proprietăților mecanice și electrice depind în mare măsură de natura agentului de întărire și de condițiile în care s-a făcut întărirea (tabelul 16).

Tabelul 16

Influența agentului de întărire și a condițiilor de întărire asupra unor proprietăți mecanice și electrice ale rășinilor epoxidice expuse îmbătrînirii naturale

	% din valorile inițiale ale					
	rezistenței la tracțiune		rezistenței la încovoiere		constantei dielectrice	
Durata expunerii (ani)	1	5	1	5	1	5
Amină 7 zile la 25°C	67	—	70	37	110	100
Amină 2 ore la 100°C	85	—	115	105	105	86
Trietilentetramină 8 ore la 100°C	100	65	110	81	107	112

2.2.2. Degradarea sub influența căldurii

Supuse acțiunii unor temperaturi ridicate, materialele plastice suferă:

— degradări termice — în medii inerte — evaluate de cele mai multe ori prin pierderile în greutate;

— degradări termooxidative — în aer sau atmosferă de oxigen — evaluate prin cantitatea de oxigen absorbit.

Degradarea sub acțiunea căldurii depinde de:

a) Natura chimică a polimerului. Polimerii obținuți prin policondensare sînt mai stabili termic decît cei obținuți prin polimerizare; în seria poliolefinelor polietilena este mai stabilă decît polipropilena (fig. 34);

b) Stereoregularitatea catenei polimerului. Polipropilena izotactică este mai stabilă decît polipropilena atactică; după 100 ore la 100°C, polipropilena atactică absoarbe aproximativ 270 cm³ de oxigen/g polimer, față de polipro-

Scanned with OKEN Scanner

pilena izotactică care absoarbe 130 cm³ oxigen/g polimer; *c*) *Masa moleculară a polimerului.* Polietilena de joasă densitate este mai vulnerabilă atacului oxigenului la temperatură decît polietilena de înaltă densitate, fig. 35.

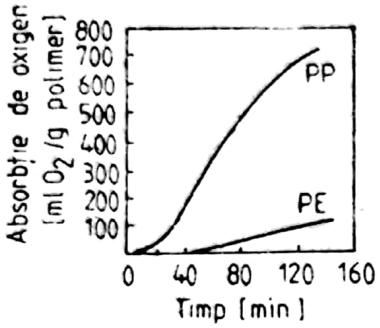


Fig. 34. Absorbția de oxigen la polipropilenă și polietilenă la 180°C

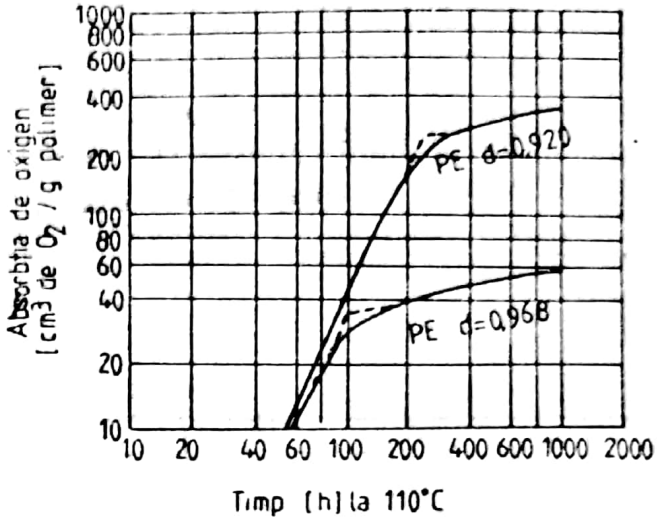


Fig. 35. Degradarea termooxidativă a polietilenei de joasă și înaltă densitate.

d) *Cristalinitatea — ramificarea catenei polimerului.* Un polimer amorf este mai puțin rezistent la termooxidare decît unul cristalin, deoarece rețeaua cristalină necesită un aport caloric mai mare pentru distrugere, iar accesul oxigenului este mai dificil din cauza aranjamentelor regulate, strînse ale macromoleculelor.

Un efect al ramificărilor este scăderea stabilității termice datorită reactivității mai mari a atomilor de hidrogen legați de carbonul terțiar și legăturilor slabe carbon-carbon cînd este vorba de un carbon cuaternar.

e) *Defecte de structură.* Defectele de structură ca: dublele legături, legături adiacente carbon-hidrogen la vinil, grupe vinilidenice sau carbonil, legături hidrogen-carbon terțiar, influențează reacția de degradare în faza de inițiere la poliolefine.

La policlorura de vinil, degradarea termică se manifestă prin dehidroclorurare și schimbarea culorii. Prezența structurilor ramificate cu hidrogen sau clor în poziție de carbon

Scanned with OKEN Scanner

terţiar, a grupelor nesaturate ca urmare a terminării polimerizării prin disproporţionare sau transfer de catenă la monomer, a grupei carbonil provenită de la catalizator sînt cîteva din criteriile care contribuie la instabilitatea termică a policlorurii de vinil mai ales în procesul de prelucrare-formare.

f) Plastifianţi, diverşi aditivi şi materiale de umplutură. Rezistenţa la termooxidare şi termodegradare a materialelor folosite ca adaosuri la prelucrare este o condiţie esenţială pentru rezistenţa la temperatură a polimerilor mai ales în timpul exploatării.

Comportarea polimerilor la termodegradare îi împarte pe aceştia în 3 mari grupe şi anume:

— polimerii care se descompun într-un interval îngust de temperatură, conducînd la un conţinut mare în monomer, de exemplu: polimetacrilatul de metil, poliacrilaţii, polistirenul;

— polimerii care se descompun într-un interval larg de temperatură datorită sciziunii întîmplătoare a catenei, de exemplu: polietilena, polipropilena prin descompunere dau o diversitate de produşi;

— polimerii care se descompun în două stadii, de exemplu: policlorura de vinil, poliacetatul de vinil, policarbonaţii, poliuretanii.

Degradarea termică şi termooxidativă se reflectă în modificarea proprietăţilor mecanice şi fizice a polimerilor, în sens negativ.

Figura 36 reprezintă schematic comportarea policlorurii de vinil în funcţie de temperatură.

În practică de cele mai multe ori nu se pot delimita influenţele diverşilor factori fizici şi chimici care acţionează asupra polimerilor; toţi aceşti factori conlucrînd la degradarea polimerilor.

Temperaturile de utilizare ale materialelor plastice sînt limitate şi de acţiunea prelungită a factorilor externi (tabelul 17).

Mărirea rezistenţei la acţiunea temperaturii se realizează prin folosirea stabilizatorilor şi antioxidanţilor cei mai potriviţi pentru clasa respectivă de polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

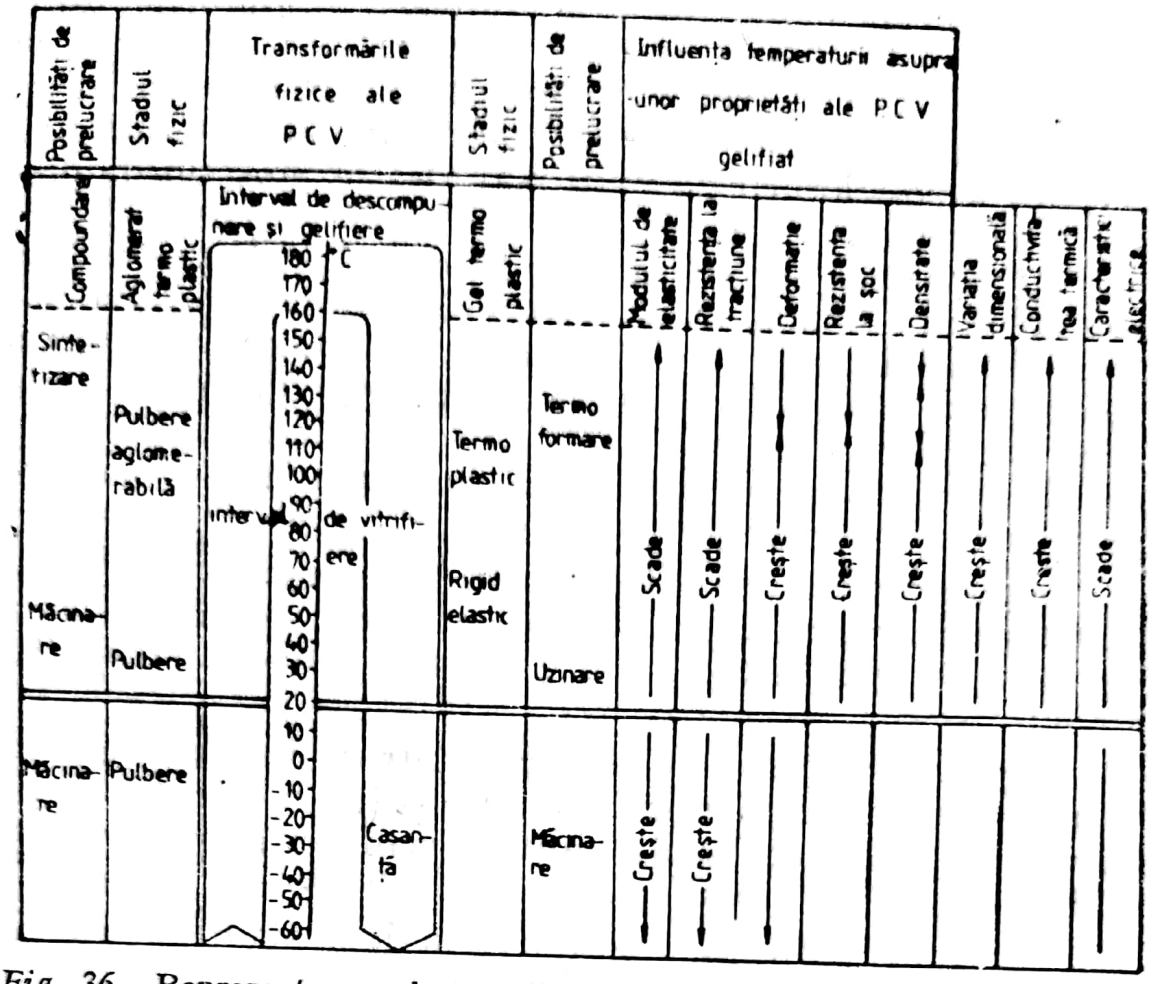


Fig. 36. Reprezentarea schematică a comportării PVC în funcţie de temperatură

Tabelul 17

Temperaturi limită de utilizare sub sarcină

Polimeri	Temperatură limită de utilizare pe timp îndelungat, °C	Temperaturi limită de utilizare pe timp scurt, °C
Polietilenă j.d.	60	80
Polietilenă î.d.	80	100
Polipropilenă	100	130
Poli 4-metil-pentena-1	100	140
Polistiren	60	80
Polifluorură de vinil	105	
Politetrafluoretilenă	250	300

Tabelul 17 (continuare)

Polimeri	Temperatură limită de utilizare pe timp îndelungat, °C	Temperatură limită de utilizare pe timp scurt, °C
Politrifluorcloretilena	150	200
Policlorura de vinil	50	80
Polimetacrilatul de metil	70	95
Poliamide	90	140
Policarbonați	130	140
Polietilentereftalat	130	
Polioximetilena	100	160
Polisulfone	160—250	
Rășini epoxidice	100—150	
Rășini fenol-formaldehidice	100—150	
Rășini ureo-formaldehidice	60	
Rășini melamino-aldehidice	70—100	

2.2.3. Degradarea în mediu climatic

Polimerii care lucrează în condiții atmosferice suportă în timp efectul cumulat al influențelor diverșilor factori. Aceste influențe sînt dependente de poziția geografică, de condițiile meteorologice, de cele climatice.

Intensitatea efectelor distructive variază în funcție de ciclul anual. În fig. 19 și 20 se evidențiază influența perioadei de începere la expunere la intemperii asupra rezistenței la tracțiune a unei probe de polietilenă de joasă densitate.

Variația intensității luminii și căldurii de-a lungul anului favorizează degradarea, evaluată prin absorbția de oxigen (fig. 37).

În tabelele 13 și 18 și fig. 25 și 26 sînt trecute date privind influența factorului climatic—geografic asupra modificării unor proprietăți ale polistirenului.

În cadrul schimburilor comerciale pe plan internațional, cunoașterea comportării materialelor plastice în diverse condiții climatice este foarte importantă.

Scanned with OKEN Scanner

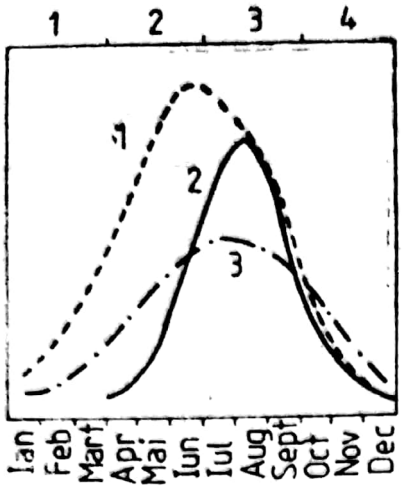


Fig. 37. Variaţia efectului de îmbătrînire a polietilenei de joasă densitate în funcţie de evoluţia anuală a temperaturii atmosferice şi a intensităţii radiaţiei luminoase:
1 — energia UV 313 mμ; *2* — temperatura, °C; *3* — evoluţia oxidării.

Tabelul 18

Modificarea rezistenţei la îndoiri repetate a unor probe de polistiren expuse 1 an la condiţiile atmosferice din diferite zone geografice

	% din valorile iniţiale		
	PS masă	PS suspensie	PS emulsie
Taşchent	56,0	45,7	70,0
Leningrad	72,6	68,3	79,5
Batumi	64,5	58,9	77,6

Clasificarea tehnică a zonelor climatice ale globului terestru cuprinde: climatul rece, moderat, tropical umed, tropical uscat şi climatul marin.

Pentru notarea tipurilor de protecţie climatică impuse pentru anumite produse, în funcţie de destinaţia lor se folosesc iniţialele cuvintelor din limba latină:
T — *Tropicus* = tropical; A — *Avidus* = uscat; H — *Humidus* = umed; F — *Frigidus* = frig.

Tipurile de protecţie climatică standardizată sînt:
TF — protecţie corespunzătoare la climatul tropical umed, tropical uscat, rece;
THA — protecţie corespunzătoare la climatul tropical umed şi tropical uscat;

Scanned with OKEN Scanner

TH — protecţie corespunzătoare la climatul tropical umed;
F — protecţie corespunzătoare la climatul rece.

2.2.4. Degradarea prin fisurare

La polimerii cristalini, în timpul exploatării pot apărea degradări prin fisurare. După apariţie, micile crăpături de pe suprafaţa produsului polimeric devin căi de acces către interior ai celorlalţi factori de degradare — oxigen, lumină, umiditate, dar mai ales agenţi chimici.

Din topitură, polimerii cristalizează sub formă de sferolite; macromoleculele se pliază formîndu-se structuri lamelare înguste asemănătoare fibrelor ce se dispun centrosimetric pornind dintr-un nucleu central. Creşterea sferolitelor este un proces selectiv la care participă segmente macromoleculare identice ce se găsesc în lanţul în creştere. În sferolite nu sînt incluse diversele impurităţi şi nici fracţiile moleculare mici, puternic ramificate. Părţile catenelor sau chiar catene scurte care nu intră în procesul de cristalizare în fibrile se aglomerează fie la suprafaţa care delimitează sferolitele, fie ajung în spaţiul dintre fibrile în interiorul sferolitelor. Unul din rezultatele acestui proces este concentrarea părţii celei mai slabe a acestui sistem polidispers în anumite locuri, ceea ce în final scade serios rezistenţa polimerului.

Prin aceasta se explică apariţia fisurilor care sînt de-a lungul limitelor sferolitelor sau fisuri prin sferolite în direcţie radială.

Mărimea şi gradul de perfecţionare al sferolitelor au o influenţă însemnată asupra fisurării polimerilor cristalini deoarece concentrarea tensiunilor are loc în zonele cu structură cristalină mai puţin perfectă, zone ce ocupă volume mici, dispuse între sferolite sau în interiorul acestora unde se şi formează aceste fisuri ce duc la distrugerea materialului.

Microfisurile de suprafaţă sînt centre de absorbţie ale substanţelor active, iar cele din interiorul materialului duc la fisurarea termică sau de oboseală.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.5. Degradarea în cîmp electric

Efecte dependente de frecvența curentului alternativ. Unui condensator care are un dielectric ideal — vid — îi corespunde o rezistivitate infinită. Cînd condensatorul este supus unui curent alternativ, prin creșterea tensiunii la valoarea maximă, intensitatea curentului electric devine zero. La descărcarea condensatorului, prin legarea plăcilor intensitatea curentului devine maximă pentru tensiunea zero (fig. 38).

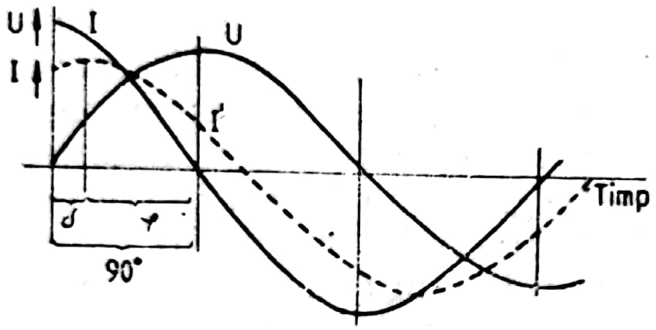


Fig. 38. Decalajul de fază între tensiune și intensitate:
UI — cazul dielectricului ideal;
UI' — cazul dielectricului normal.

Astfel, în reprezentarea grafică va exista în permanență un decalaj φ de 90° între tensiunea U și intensitatea I. În practică, chiar și cele mai bune materiale de izolare cunoscute permit o oarecare trecere a curentului electric cînd sînt supuse unor diferențe de potențial. Pentru aceste materiale, unghiul de decalaj φ al intensității I' față de tensiune este mai mic de 90°, complementul acestuia δ, fiind definit ca unghiul de pierderi. Mulți compuși macromoleculari au unități structurale în care centrele de greutate ale sarcinilor pozitive sau negative nu coincid, formînd dipoli; materialele se polarizează. La introducerea într-un cîmp electric dipolii se vor orienta în sensul cîmpului. În cîmp electric alternant, dipolii se vor orienta (fig. 39) după fiecare sens al cîmpului electric, vibrînd în jurul poziției de echilibru cu o frecvență egală cu cea a curentului alternativ.

Scanned with OKEN Scanner

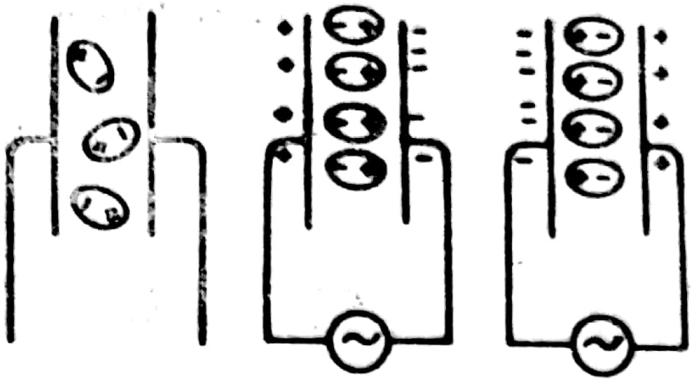


Fig. 39. Orientarea dipolilor în cîmp electric alternativ.

Apare astfel o pierdere de putere în material, putere absorbită pentru orientarea dipolilor, denumită *pierdere în dielectric*:

$$W_u = 0{,}555 \cdot E^2 \cdot \varepsilon \cdot \upsilon \cdot \mathrm{tg}\delta \cdot 10^{-11} \ [\mathrm{W/cm^3}]$$

în care: E este intensitatea cîmpului unui condensator plan;

ε — constantă dielectrică;

υ — frecvența curentului alternativ;

$\mathrm{tg}\delta$ — factor de pierderi (tangenta unghiului de pierderi).

Pentru înlăturarea acestor pierderi se tinde ca materialele electroizolante, pentru $\mathrm{tg}\delta$ să aibă valori cît mai mici.

În unele situații, acest fenomen poate fi folosit la încălzirea materialelor polare cu ajutorul curenților de înaltă frecvență, pe aceasta bazîndu-se principiul sudării în curenți de înaltă frecvență.

Se menționează că tg δ depinde în egală măsură atît de cantitatea de dipol care se orientează, cît și de posibilitățile de orientare ale acestora — împiedicare sterică, temperatura, frecvența curentului alternativ. Mișcările dipolilor de izolare încîmp electric al conductorului izolat pot conduce în timp la degradarea prematură a izolațiilor. De aceea, pentru o frecvență dată, materialele de izolare sînt folosite la temperaturi maxime la care tangenta unghiului de pierderi este minimă. Astfel, materialul *1* din fig. 40 este indicat a fi folosit la 60°C, iar materialul *2* la 90°C. La alte temperaturi de exploatare decît cele indicate, valo-

rile mari ale tg δ conduc la degradarea prematură a izolației în cîmp electric.

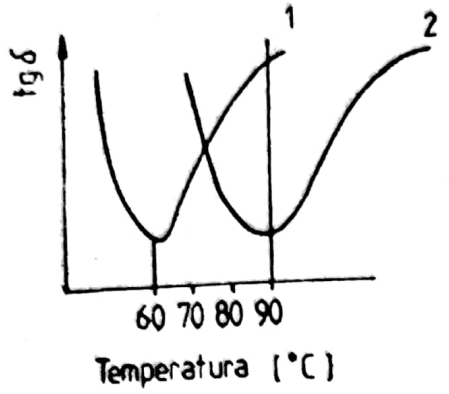


Fig. 40. Variația tangentei unghiului de pierderi în dielectric, cu temperatura.

Efecte dependente de tensiune. Pentru izolarea cablurilor utilizate la transportul energiei electrice sub tensiune între 20—225 kV se recomandă ca material cu proprietăți dielectrice superioare — *polietilena de joasă densitate.*

Acest polimer cînd este menținut o perioadă lungă de timp în cîmp electric intens — respectiv în exploatare — prezintă fenomenul de străpungere la tensiuni inferioare.

Studiind la microscop comportarea de durată a polietilenei de joasă densitate în cîmp electric, s-a evidențiat formarea de canale ramificate a căror propagare degradează izolația pînă la străpungerea sa. Datorită geometriei acestei fisuri, fenomenul a fost numit *arborescență.* Mecanismul formării și propagării arborescențelor nu este total elucidat, dar este unanim acceptat că el se datorează prezenței în polietilenă sau la contactul conductor-izolație, a unor zone cu defecte de structură, incluziuni de produși volatili sau impurități ionizabile în timp, sub acțiunea cîmpului electric.

Consecințele degradării în cîmp electric sînt:

— încălziri locale;

— rupturi de lanțuri catenare;

— formare de produse ușoare care difuzează;

— apariția de vacuole în care se produc descărcări parțiale ce degradează progresiv polimerul pînă la străpungerea definitivă.

În urma studiilor privind mecanismul de formare și propagare a arborescențelor au fost identificate două tipuri de arborescență:

a) Arborescenţe electrice caracterizate prin aceea că:
— sînt ramificate; pereţii canalelor au aspect rugos;
— avansează prin descărcări parţiale — tip Corona;
— sînt dificil de observat în izolaţia cablului îndepărtat din cîmpul electric deoarece au viteză mare de propagare;
— sînt mai puţin numeroase;

b) Arborescenţă apoasă caracterizată prin aceea că:
— au aspect pufos, neclar, fără ramificaţii, nu par a fi canale ci dezvoltări de vacuole;
— apar în cablurile ce funcţionează în mediul umed datorită difuziei apei în canale;
— sînt numeroase fiind datorate mai multor cauze — impurităţi, vacuole, denivelări;
— sînt uşor de observat în izolaţia cablului îndepărtat din cîmpul electric, deoarece se propagă mai lent.

Pentru prevenirea şi combaterea fenomenului de arborescenţă se recomandă:

— purificarea avansată a polimerului, în scopul reducerii la maximum a impurităţilor ce pot acţiona ca centre de iniţiere a arborescenţei;

— introducerea în polimer a unor stabilizatori de tensiune care să împiedice iniţierea degradării în cîmp electric, datorită capacităţii lor de a absorbi electronii energici şi a preveni sau întîrzia formarea avalanşelor electronice ce conduc la rupturi dielectrice.

2.3. METODE DE EVALUARE A DEGRADĂRII MATERIALELOR PLASTICE

Evaluarea degradării materialelor plastice sub influenţa diverşilor factori se face cu scopul delimitării domeniilor de utilizare, a verificării conservării proprietăţilor fizico-mecanice în timpul exploatării deci şi a controlării eficienţei în timp a stabilizatorilor, antioxidanţilor sau a altor ingrediente.

Metodele de evaluare a degradării sau a gradului de rezistenţă a materialelor plastice la acţiunea factorilor ex-

Scanned with OKEN Scanner

terni se pot aplica pe probe de material — epruvete confecționate și condiționate conform normelor în vigoare — sau pe probe din produse finite — conducte sau izolații de cabluri electrice, elemente de construcții exterioare — și urmăresc în principal:

— degradarea termică și termooxidativă;
— degradarea în cîmp electric;
— degradarea la lumină și în mediul înconjurător.

2.3.1. Metode de evaluare a degradării termice și termooxidative

Evaluarea degradării termice și termooxidative se face prin urmărirea modificărilor: — aspectului și culorii;
— structurii chimice;
— unor proprietăți fizice.

În urma degradării termice și termooxidative, majoritatea polimerilor își modifică aspectul și culoarea, schimbări ce se pot aprecia vizual, la intervale de timp egale, la probele etuvate în prezența sau în absența aerului; la PCV metoda de determinare a stabilității termice prin schimbarea la culoare conform STAS 6032-80.

Schimbarea aspectului — modificarea dimensiunilor și/sau suprafețelor — și a culorii sînt un indiciu al:

— modificării structurii chimice prin apariția grupelor cromofore;
— migrării de plastifiant sau degajării de volatile — apariția de umflături sau mici cratere;
— eficacității antioxidanților sau stabilizatorilor termici.

Schimbarea la culoare se poate aprecia atît în cazul determinărilor statice — etuvare — cît și în cazul determinărilor dinamice — se apreciază prin comparație culorile probelor malaxate în cuva plastografului Brabender.

Modificările structurilor chimice sau ale unor proprietăți fizice ale polimerilor degradați, evidențiate prin metode fizice sau chimice, se datoresc apariției de nesaturări prin dehalogenări sau dehidroclorurări, apariției de grupe carbonil sau carboxil ca urmare a oxidărilor sau prezenței

Scanned with OKEN Scanner

resturilor de inițiatori peroxidici, scindărilor de catenă și/sau degajarea de produse mic moleculare ș.a.m.d.

Metodele chimice sînt utilizate la:

— determinarea conținutului de clor la polimerii și copolimerii clorurii de vinil sau a altor polimeri clorurați — de exemplu: polietilena clorurată sau clorosulfonată; metoda constă în transformarea prin combustia polimerului, a clorului legat „organic" în clor ionic și apoi titrarea lui potențiometric sau complexonometric;

— determinarea analitică a cantității de acid clorhidric eliberat de o probă termostatată la 170—180°C timp limitat — metoda se numește determinarea indicelui de dehidroclorurare.

O altă metodă de evaluare a dehidroclorurării este determinarea duratei de inhibiție a dehidroclorurării prin măsurarea timpului pînă la degajarea primelor cantități de acid clorhidric, detectatibile prin virarea indicatorului „Roșu de Congo".

Metodele fizice sînt utilizate la determinarea modificărilor de structură și ale unor proprietăți fizice ale polimerilor:

— spectografie în IR sau UV;

— spectrofotometrie în RMN;

— spectroscopie în RES;

— analiza termică diferențială — DTA — și calorimetrie diferențială, — CD;

— analiză termogravimetrică — TG — și termogravimetrică derivată — DTG.

Prin analiza termică se pot detecta toate fenomenele care se produc cu un schimb în capacitatea calorică sau conținutul caloric al probei.

Pe lîngă studiul morfologiei polimerilor, prin această analiză se pot determina modificări în cristalinitate, în caracteristicile termochimice, în stabilitățile termice. De asemenea se pot urmări prin analize termice și cinetici de degradare.

Un interes deosebit pentru practică îl prezintă studiul reacțiilor de degradare oxidativă. Rezistența la oxidare a polimerilor se apreciază din perioada de inducție, adică timpul necesar pentru amorsarea reacției; din dependența de temperatură a perioadei de inducție se poate evalua energia de activare a reacției de inițiere.

Scanned with OKEN Scanner

Prin analiza termogravimetrică — TG — se pot studia variațiile în greutate ale probelor supuse unui regim de încălzire, controlat în timp; se obțin curbe $\Delta G = f(t^\circ, C)$. Prin analiza termogravimetrică derivată — DGT — se obține derivata curbei termogravimetrice în funcție de timp sau temperatură.

Stabilitatea policlorurii de vinil determinată cu plastograful Brabender este o metodă curent utilizată pentru măsurarea fluidității și stabilității termomecanice a polimerului în stare plastică; cuplul de torsiune este indicat și înregistrat în funcție de timp.

2.3.2. Metode de evaluare a degradării în cîmp electric

Metode pentru determinarea constantei dielectrice și tangentei unghiului de pierderi în dielectric. Metoda conform STAS 2740-69 are ca principiu măsurarea capacității C_x a unui condensator la care spațiul dintre și în jurul electrozilor este integral și exclusiv umplut cu material izolant și a unghiului de defazaj — φ — între tensiunea aplicată și curentul respectiv cînd dielectricul condensatorului este compus exclusiv din materialul electroizolant.

Permitivitatea relativă sau constanta dielectrică ε_r este raportul dintre C_x și C_0 — capacitatea aceleiași dispuneri a electrozilor în vid: $\varepsilon_r = C_x/C_0$.

Tangenta unghiului de pierderi dielectrice — $\mathrm{tg}\delta$ — a unui material electroizolant este mărimea în care se exprimă rezultatul măsurării unghiului de pierderi dielectrice δ a acestui material ($\delta = 90 - \varphi$).

Metode de evaluare a degradării prin arborescență. Pentru evaluarea stabilității la tensiune a izolației din polietilenă de joasă densitate ca și a eficienței stabilizatorilor de tensiune se recomandă următoarele metode:

— stabilirea duratei medii de străpungere a unui set de probe supuse la tensiune ridicată;

— determinarea tensiunii la care 50% din probele supuse testării sînt străpunse;

Scanned with OKEN Scanner

— determinarea numărului de probe în care apare arborescența ca măsură a probabilității de apariție și formare a acestui fenomen;

— metode de vizualizare a arborescenței cu determinarea unor caracteristici ale fenomenului.

2.3.3. Metode de evaluare a degradării la lumină și mediu înconjurător

Evaluarea degradării la lumina solară și la diverși factori ai mediului înconjurător se poate face prin expunerea probelor la degradare în condiții naturale — degradarea la intemperii — sau prin expunere la degradare accelerată.

Evaluarea degradării în condiții naturale. Pentru anumite aplicații — construcții industriale sau civile — comportarea și rezistențele la lumină și intemperii ale unor produse sau repere din materiale plastice sînt de o deosebită importanță.

Evaluarea degradării în condiții naturale se face prin expunerea probelor în stații de expunere în zone climatice, unde se urmăresc toți factorii atmosferici: temperatura aerului, umiditatea relativă, precipitațiile, durata de strălucire a soarelui, radiația solară globală.

Seturile de eșantioane sînt fixate pe panouri cu fața spre sud, în așa fel încît suprafața să fie iradiată sub un unghi de 45°. După perioade de timp stabilite — ani sau sute de ore — se prelevează eșantioane și se fac determinări privind modificările aspectului exterior și ale proprietăților fizico-mecanice, comparativ cu probele neexpuse.

Comportarea bună a materialelor plastice în condiții naturale este o confirmare a eficacității formulelor de stabilizare față de toți factorii de degradare — lumină, căldură, umezeală, gaze.

Evaluarea degradării prin metode accelerate. Evaluarea degradării în condiții naturale este o metodă laborioasă dar mai ales de durată.

Pentru reducerea acestor inconveniente s-au adoptat metode de degradare accelerată; expuneri intensive și con-

Scanned with OKEN Scanner

tinue fără posibilitatea de a varia energia luminoasă sau de a permite o relaxare a materialului.

Pentru evaluarea rezistenței la lumină se pot folosi surse de lumină artificială, cele mai indicate fiind acelea care dau spectrul cel mai apropiat de cel al luminii zilei — lămpile cu arc cu xenon de la aparatele de îmbătrînire tip Xenotest, Weather-Ometer.

Lămpile cu arc de carbon folosite la aparatul Fade-Ometer dau radiații puternice în ultraviolete dar mai slabe în partea vizibilă a spectrului, comparativ cu radiația globală.

Degradarea accelerată constă în expunerea probelor la radiații, temperatură și umiditate, conform unui program prestabilit. Se urmărește schimbarea aspectului exterior și a altor proprietăți, după diverși timpi de expunere.

Pînă în prezent nu s-au putut stabili corelații precise între metodele de degradare în condiții naturale și cele accelerate. Totuși, din date orientative, se poate estima în condiții de vară:

— o oră Fade-Ometer = 1,07 zile,

— o oră Xenotest = 1 zi,

iar în condiții de iarnă:

— o oră Fade-Ometer = 4,8 zile,

— o oră Xenotest = 4,5 zile.

În fig. 41 este dată corelația între degradarea poliolefinelor în condiții naturale și respectiv artificiale.

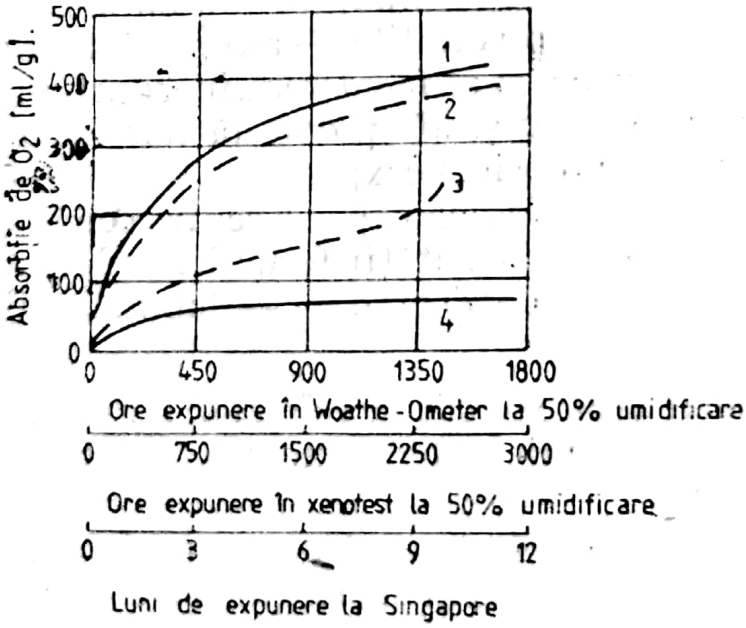


Fig. 41. Fotooxidarea poliolefinelor în condiții naturale și respectiv artificiale:

1 — polibutenă; *2* — polipropilenă; *3* — polietilenă de joasă densitate; *4* — polietilenă de înaltă densitate.

3 | REZISTENȚA MATERIALELOR PLASTICE LA AGENȚI CHIMICI

În contact cu unele substanțe chimice, polimerii își modifică proprietățile fizice, chimice sau mecanice; modificările apar ca urmare a interacțiunilor chimice dintre polimeri și substanțele mic moleculare absorbite sau adsorbite de aceștia.

Puterea de absorbție a polimerilor este determinată de raportul polarităților polimerilor și lichidelor mic moleculare.

Polimerii polari absorb puternic lichidele polare și mai slab pe cele nepolare; polimerii nepolari sorb puternic lichidele nepolare și mai slab pe cele polare.

La un raport favorabil de polaritate între polimeri și lichide, puterea de sorbție depinde de flexibilitatea și de gradul de afînare al catenelor; catenele mai afînate, mai flexibile, datorită mobilității lor permit dizolvarea unor cantități mai mari de lichid.

În multe cazuri, sorbția lichidelor sau vaporilor de către polimerii cristalini depinde de masa moleculară a polimerului, de exemplu: polimerii cu masă moleculară mică, cu catene compacte, nu absorb substanțe mic moleculare la presiuni de vapori relativ joase.

Unii polimeri cristalini, la temperatura camerei, absorb vapori sau lichide în care ei se dizolvă la cald; de exemplu, polietilena absoarbe vapori de *n*-hexan.

Polimerii cu rețea tridimensională practic nu absorb substanțe mic moleculare.

Dizolvarea polimerilor în dizolvanți puternici se poate considera ca un caz limită al gonflării deși adesea în paralel au loc interacțiuni chimice care pot favoriza dizolvarea.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența polimerilor la agenții chimici și capacitatea lor de a se opune fisurării sub sarcină în prezența sau în absența substanțelor tensioactive, în timpul exploatării sînt strîns legate între ele.

Rezistența la acțiunea agenților chimici este o caracteristică a materialelor în stare de repaus, în timp ce rezistența la fisurare sub sarcină în condiții de exploatare caracterizează materialul în stare de solicitare.

Caracteristicile amintite mai sus sînt deosebit de importante pentru stabilirea domeniilor și condițiilor de utilizare mai ales în cazul conductelor sau pieselor în mișcare.

3.1. FISURAREA MATERIALELOR PLASTICE ÎN MEDII CHIMICE

3.1.1. Fisurarea — o consecință a interacțiunilor chimice

Mărimea și mobilitatea catenelor sau a segmentelor catenare influențează cantitatea și viteza de difuzie a agentului chimic în polimer. Interacțiunea dintre macromolecule sau macromolecule și agentul chimic este caracterizată de mărimea forțelor de legătură secundare, iar valoarea determinantă este parametrul de solubilitate (δ). La substanțele mic moleculare poate fi calculat parametrul de solubilitate din căldura latentă de evaporare, fiind o interacție între legăturile polare δ_P, legăturile de hidrogen δ_H sau cele de dispersie δ_D:

$$\delta = \sqrt{\delta_2^P + \delta_H^2 + \delta_D^2}$$

Interacțiile au loc atunci cînd forțele legăturilor secundare dintre polimerul gazdă și moleculele intruse sînt mari:

$$(d_{H1} - \delta_{H2})^2 + (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 = 0$$

În practică se poate aplica principiul similitudinii compoziției chimice; un polimer va fi cu atît mai „corodat" de agentul chimic cu cît compozițiile lor chimice sînt mai apro-

Scanned with OKEN Scanner

piate; de exemplu, monomerul stiren în polistiren produce *dizolvare-fisurare*.

S-a demonstrat că fisurarea apare spontan în cazul în care parametrii de solubilitate ai polimerului și agentul chimic au valori apropiate (tabelul 19); dacă nu au valori apropiate, tensiunea necesară propagării fisurilor este foarte mică, dar forțele reziduale interne, de la formare sau tratamentul termic anterior sînt adesea suficiente pentru a cauza distrugerea.

Tabelul 19

Valorile parametrilor de solubilitate pentru diverse materiale polimerice și diverse substanțe mic moleculare

Polimeri	Parametri de solubilitate	Substanțe mic moleculare	Parametri de solubilitate
Politetrafluoretilenă	6,2	Butan	6,3
Poliizobutilena	7,85	Pentan	7,7
Cauciuc butilic	7,85	Hexan - n	7,25
Polietilenă	7,90	Dietileter	7,4
Cauciuc butadienic	8,10	Tricrezilfosfat	8,2
Cauciuc natural	8,1	Ciclohexan	8,2
Policloropren	8,2	Decalină	8,3
Polipropilenă	8,25	Tetralină	8,4
		Acetatul de butil	8,5
Cauciuc butadien-stirenic	8,55	Tetraclorură de carbon	8,6
Polistiren	8,7	Clorură de etil	8,67
Polimetacrilatul de metil	9,08	Xilen	8,8
Poliacetatul de vinil	9,4	Etilbenzen	8,8
Policlorura de vinil	9,5—9,7	Toluen	8,94
Etilceluloza	10,3	Acetatul de etil	9,04
Polietilentereftalat	10,7	Benzen	9,15
Acetatul de celuloză	10,9	Cloroform	9,4

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 19 (continuare)

Polimeri	Parametri de solubilitate	Substanțe mic moleculare	Parametri de solubilitate
Rășini epoxidice	10,9	Clorbenzen	9,7
Poliuretani	11,9	Acetonă	9,89
Policlorură de viniliden	12,2	Ciclohexanonă	9,92
Poliamida 6,6	13,6—14,5	Dioxan	9,95
Poliacrilonitril	23,4	Acid acetic	10,1
Polialcoolul vinilic	23,4	Sulfura de carbon	10,1
		Etilen oxid	11,1
		Amoniac	12,23—16,3
		Alcool etilic	12,8
		Crezoli	13,3
		Acid formic	13,5
		Alcool metilic	14,48
		Apă	23,4—24,2

3.1.2. Fisurarea sub acțiunea solicitărilor mecanice

Produsele pe bază de polimeri, în condiții de exploatare, sînt supuse simultan acțiunii eforturilor mecanice, acțiunii agenților exteriori, temperatură, lumină, agenți chimici.

Existența unor tensiuni interne în produse, ca urmare a structurii polimerilor și a condițiilor de formare sînt deosebit de importante pentru comportarea în exploatare.

Pentru punerea în evidență a fisurării sub acțiunea solicitărilor mecanice, de exemplu în cazul conductelor din materiale plastice, presurizate în interior și care lucrează în medii chimice, se urmărește variația efortului unitar tangențial δ_v cu durata de menținere sub presiune.

În fig. 42 se remarcă influența grosimii pereților conductelor din polipropilenă asupra comportării în exploatare.

Scanned with OKEN Scanner

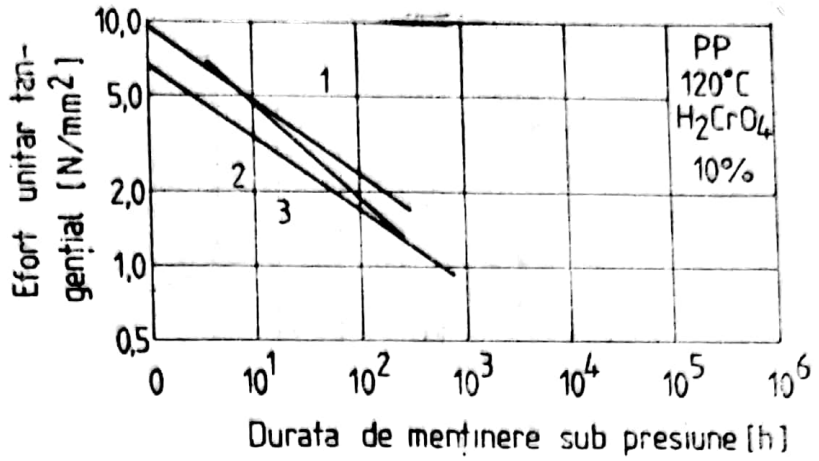


Fig. 42. Comportarea în timp a conductelor din polipropilenă, de diferite dimensiuni, supuse solicitărilor mecanice:

1 — diametrul 50 mm, grosimea peretelui 2 mm; *2* — diametrul 50 mm, grosimea peretelui 4,5 mm; *3* — diamerul 100 mm, grosimea peretelui 10 mm.

Curbele nu descriu rezistența polipropilenei la agentul chimic — acid cromic 10% — dar ilustrează influența lui. Geometria conductei poate provoca tensiuni suplimentare care nu pot fi estimate dar care pot fi prezente în timpul aplicațiilor industriale ca: dilatări termice, efecte de crestătură sau concentrări locale de tensiune.

În fig. 43 se remarcă valoarea mult mai mare a efortului unitar tangențial la conductele din PVC — în 10^5 ore scade la o valoare mai mare decît jumătatea valorii inițiale, continuu, neevidențiindu-se alte fenomene decît fluajul, în timp ce la PE efortul unitar tangențial, în 10^4 ore, scade la mai puțin de jumătatea valorii inițiale, în aceleași condiții de presurizare; la PE scăderea se accentuează datorită fisurării sub acțiunea solicitărilor mecanice.

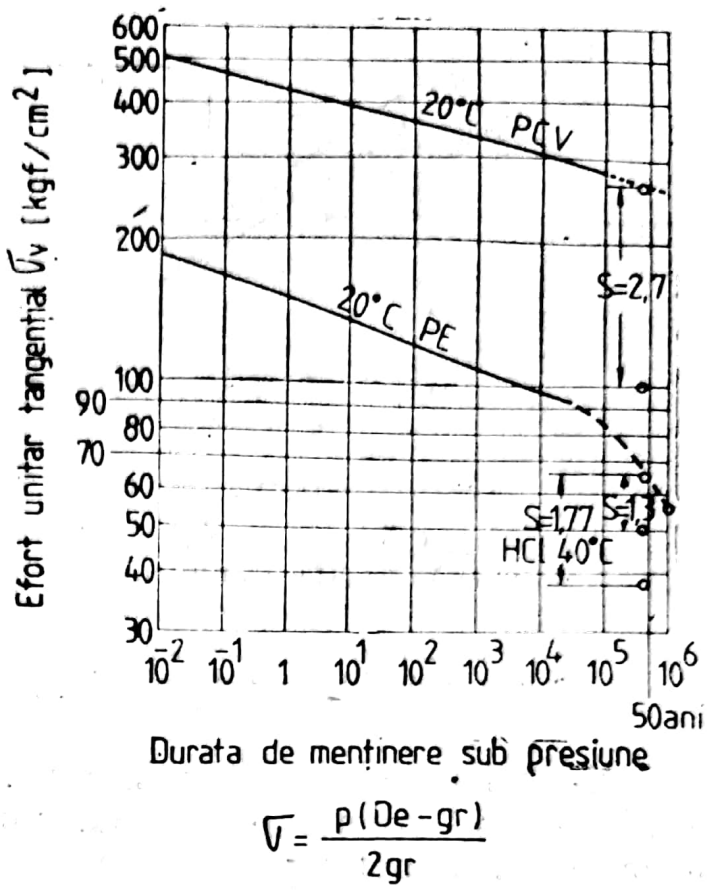
Fig. 44 evidențiază influența structurii chimice a polietilenelor asupra comportării în exploatare.

PE A43FB care are 1-butenă drept comonomer se fisurează sub acțiunea solicitărilor mecanice după circa 10^5 ore de funcționare, în timp ce la PE A52B efectul de fisurare se evidențiază după numai 10^2 ore, fenomen care limitează utilizarea sub sarcină a conductelor din PE A52B.

În condiții de exploatare, chiar la PE A43FB rolul determinant îl are temperatura care favorizează fisurarea după 10 ore de funcționare sub sarcină.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 43. Comportarea în timp a conductelor presurizate din polietilenă comparativ cu cele din policlorură de vinil.



$$\sigma = \frac{p(De - gr)}{2gr}$$

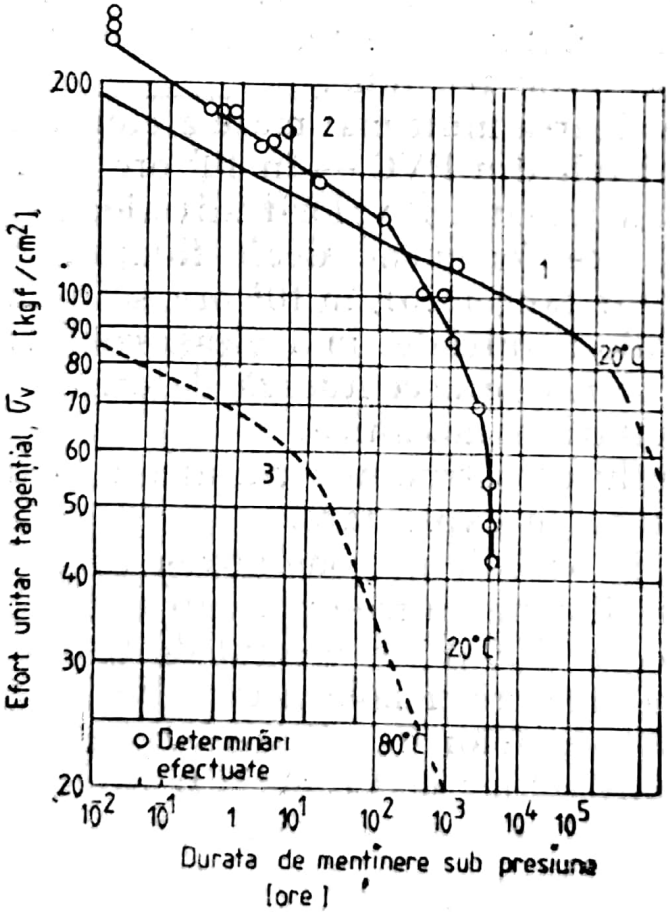


Fig. 44. Influența structurii chimice și a temperaturii asupra comportării în timp a conductelor presurizate, din polietilenă:
1 — PE A43FB la 20°C; *2* — PE A52B la 20°C; *3* — PE A43FB la 80°C.

3.1.3. Fisurarea sub acţiunea agenţilor tensioactivi

Tensiunea necesară fisurării unui material este conform *teoriei lui Griffith*:

$$\varepsilon_{crit} \cong \sqrt{\frac{\delta}{E \cdot l}}$$

unde:

γ este tensiunea interfacială dintre particule;
E — modulul lui Young, al particulelor;
l — lungimea interfeţei dintre particule — este proporţională cu diametrul dintre particule;
$\varepsilon_{crit}(\varepsilon_c)$ — tensiunea maximă dinaintea apariţiei fisurilor şi este indusă de tensiuni interne sau externe.

Dacă nivelul tensiunilor interne existente iniţial în polimer sînt mai mici decît ε_c este posibil ca în prezenţa agenţilor tensioactivi să apară procesul de fisurare (fig. 45).

Figurile **a** arată efectul unui lichid care nu este tensioactiv şi care nu poate să pătrundă în microfisurile care sînt închise datorită procesului de gonflare a suprafeţei. În prezenţa unui agent de umectare — cazul **b** — lichidul pătrunde în orice fisură cauzînd propagarea destrucţiei.

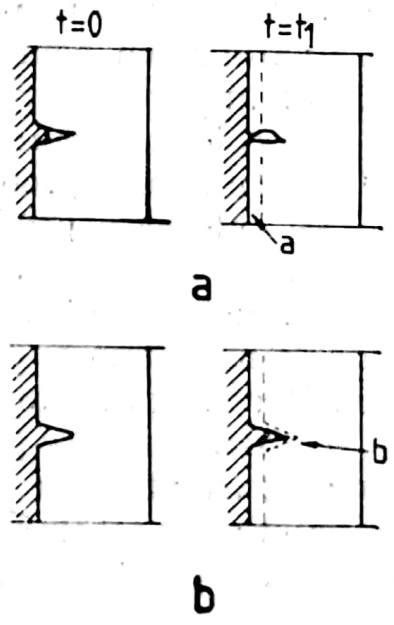


Fig. 45 Mecanismul fisurării în prezenţa substanţelor tensioactive:

a — probe de polimer în apă, fără agent tensioactiv; *a* — suprafaţă gonflată, fisură închisă; **b** — probe de polimer în apă cu agent tensioactiv; *b* — fisură în creştere

3.1.4. Fisurarea — consecinţă a procesului de gonflare în timpul absorbţiei-desorbţiei

Cantitatea de substanţă absorbită de un polimer depinde de condiţiile fizice la care are loc sorbţia: temperatură, presiune, concentraţie.

Scanned with OKEN Scanner

Cu creşterea temperaturii se măreşte activitatea solventului sau viteza şi adîncimea influenţei agresive.

Materialele inerte la temperaturi scăzute pot să se distrugă repede la temperaturi mai mari.

În procesul de sorbţie, adesea se observă clar domenii limitate cu diferite grade şi aspecte de gonflare, ca urmare a repartiţiei neuniforme a concentraţiei în sistem; la concentraţii mici, coeficientul de difuzie este mai mic.

În fig. 46 se evidenţiază faptul că modificarea concentraţiei substanţei mic moleculare în polimer este combinată cu schimbările dimensionale. În cazul solicitărilor mecanice, deformările mecanice se suprapun deformărilor datorate gonflării şi a dilatărilor termice .

În fig. 47 se vede influenţa mediului în care are loc solicitarea în condiţii statice; după 10^3 ore de solicitare, curbele devin paralele. Fig. 48 evidenţiază influenţa mediului precum şi a zonei de contact a polimerului cu agentul chimic; contactul la un singur capăt al probei (cazuri des întîlnite în practică) reduce deformarea prin gonflare, la jumătate din valoarea celei obţinute prin imersie totală. Dacă se are în vedere comportarea unor probe în diverşi agenţi chimici comparativ cu comportarea în aer atunci mediile chimice se pot împărţi în trei grupe (fig. 49):

— cele care produc o creştere însemnată a greutăţii;
— cele care produc o creştere neînsemnată a greutăţii;
— cele care produc o scădere a greutăţii.

În cazurile în care se analizează şi se apreciază caracteristicile în exploatare ale materialelor polimerice, trebuie să se ţină seama şi de influenţa agenţilor chimici sau a solvenţilor asupra umpluturilor sau plaslifianţilor. Chiar în acele cazuri în care polimerul ca atare este rezistent se poate ca plastifianţii sau alţi ingredienţi, sub acţiunea agenţilor chimici să-şi schimbe proprietăţile şi ca rezultat, în timpul exploatării polimerul să-şi modifice comportamentul.

3.2. REZISTENŢA MATERIALELOR PLASTICE LA PRINCIPALELE CLASE DE AGENŢI CHIMICI

Rezistenţa materialelor plastice la principalele clase de agenţi chimici, conform tabelului 20, este o indicaţie de

Scanned with OKEN Scanner

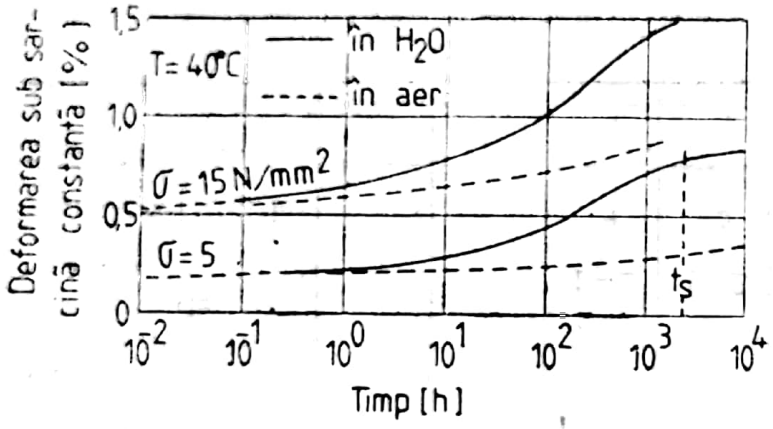


Fig. 47. Comportarea în timp a unor probe de polimer supuse solicitărilor constante, în diferite medii.

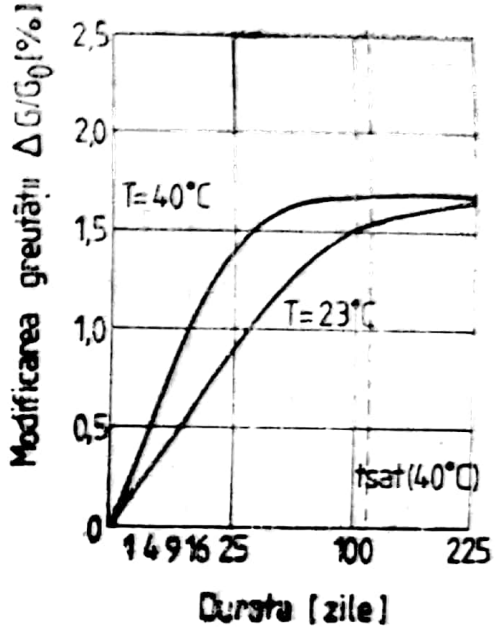


Fig. 46. Comportarea în timp a unor probe de polimetacrilat de metil în apă distilată.

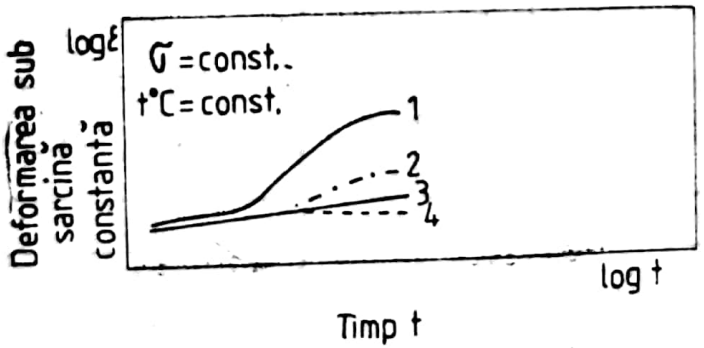


Fig. 49. Modificarea deformărilor la fluaj în timp, la unele materiale plastice

1 — o creștere însemnată în greutate; în soluția 15% hidroxid de amoniu, soluție concentrată de acid clorhidric; *2* — o creștere mică în greutate; în apă sau soluție 20% de hidroxid de sodiu; *3* — în aer; *4* — descreșterea greutății în soluție 70% acid sulfuric 89% soluție acid fosforic.

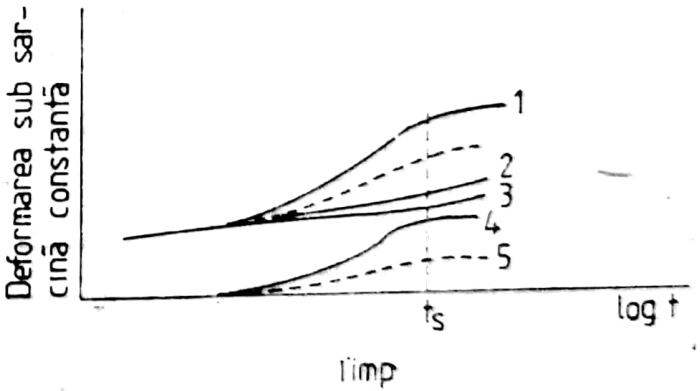


Fig. 48. Influența lichidelor mic moleculare absorbite, asupra comportării în timp a unor probe de polimer supuse solicitărilor statice:

1 — probă imersată în lichid; *2* — probă saturată cu lichid; *3* — probă testată în aer; *4* — probă gonflată (imersată la ambele capete); *5* — probă gonflată (imersată la un singur capăt).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 20

Rezistenţa materialelor plastice la principalele clase de agenţi

Polimeri	Apă	Soluţii de săruri	Acizi			Baze		Solvenţi					
			Slabi	Tari	Oxidanţi	Slabe	Tari	Hidrocarburi			Alcooli	Cetone	Eteri Esteri
								Alifatice	Aromatice	Halogenate			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Polietilena	1	1	1	1	3	1	1	3*	3	3	2	2	2
Polipropilena	1	1	1	1	3–4	1	1	3*	3	3	2	2	2
Polistiren	1	1	1	1–2	3–4	1	1	3*	5	5	1	4–5	5
Copolimer ABS	1	1	2	2–3	3	1	2	2*	2–3	3–4	2	4	3
Copolimer SAN	1	1	1	2	4	1	1	1–2*	2–3		1–2	5	3–4
Poliacrilonitril	1	3–4	1	1–2		2–3	4	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2
Policlorură de vinil	1	1	1–2	1–2	3	1–2	1–2	1–2	3	3–4	1	4–5	4–5
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil			1–2	1–2	3	1–2	1–2	1–2	3	4–5	2	5	5
Polialcool vinilic			4	5	5	4	5	1	1	1	1	1	1
Poliacetat de vinil			4	4	4	4	4	2	5	4	4	5	5

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 20 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Polivinil butil eter			4	4	4	2	2	2	3–4	3	5	5	5
Polifluorură de vinil	1	1	1	1–2	2	1	2	1	1	1	1	1	1
Policlorură de viniliden			1	2	3	1	2	1	3–4	4	1	4	3–4
Politetrafluoretilena	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Politrifluorcloretilena	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1–2	1	1	1
Polieteri			2	2–4	3–4	2–3	2–4	2	3	4	3	3	2
Polimetacrilat de metil	2	1	1	3	5	1	3	2*	5	5	1	5	5
Polioximetilena	1	1	2	3	4–5	2	3	1	1	1	1	1	2
Policarbonați	1	1	1	2	3	3	3–4	3*	4	4	3	5	5
Poliuretani	2	2	3	4	4	3	4	2	3		2	3–4	3–4
Polimeri acrilici			1	3	4–5	1	2–3	1	4–5	4–5	2	4–5	4–5
Polimeri epoxidici	2–3	2–3	1	2–3	4	1	1	1–3	1–3		1–3	3–4	3–4

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 20 (continuare)

1	2		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Polimeri alchidici			1	2		5	5	4	4		3—4		
Rășini fenol-formaldehidice	1	1	1—3	2—4	5	3—4	5	2	2—3	2—3	2	2—4	3
Rășini ureo-formaldehidice			2—4	5	5	3—4	5	2	2—3	2	2	2	2
Rășini mela-mino-formaldice			3—4	5	5	2—3	3	2	2	2	2	2	2
Acetat de celuloză			2—3	5	5	3—4	5	3	3—4	4—5	4	5	4—5
Etil celuloză			2—3	4—5	4—5	1	1	2	3	4	4—5	5	4—5
Poliamide	2	2	4	5	5	1	1	1*	2	1—2	2	2	2

Notații:

1 — fără schimbări în aspectul exterior sau modificări ale proprietăților fizico-mecanice; 2 — foarte slabe schimbări în aspectul exterior sau slabe modificări ale proprietăților fizico-mecanice; 3 — cîteva schimbări destul de observabile ale aspectului și ale proprietăților (colorare, modificare, dimensiuni); 4 — schimbări și modificări însemnate; 5 — înmuiere sau slabă dizolvare; * — pericol de fisurare la tensionare.

Scanned with OKEN Scanner

ordin general, deoarece efectele distructive datorate „coroziunii chimice" nu depind numai de natura agentului chimic-corosiv. Cauze și condiții exterioare fac ca aceste efecte să crească sau să scadă, astfel încît uneori efectul este atît de puternic încît duce la distrugerea materialului într-un timp foarte scurt, iar în alte cazuri se împiedică sau se temporizează degradarea.

Valoarea efectului variază cu natura agentului chimic corosiv, cu temperatura, concentrația, presiunea, durata acțiunii și de cele mai multe ori cu complexitatea fenomenului de distrugere datorită simultaneității acțiunii mai multor factori.

3.3. REZISTENȚA MATERIALELOR PLASTICE LA DIVERȘI AGENȚI CHIMICI

3.3.1. Polietilena

Datorită inerției chimice, polietilena este folosită în cele mai diverse domenii. Polietilena de joasă densitate este folosită pentru obținerea de folii pentru ambalaje incluzînd pungi, saci, folii termosudabile, folii pentru îmbrăcăminte, pentru produse alimentare, agricultură sau construcții; de asemenea este folosită pentru fabricarea buteliilor rezistente la coroziune și cu flexibilitate ridicată.

Butoaiele și buteliile din PE de î.d. sînt utilizate la ambalarea detergenților și a vopselelor emulsionate.

Datorită proprietăților electrice valoroase și a domeniului larg de temperaturi în care își păstrează aceste proprietăți, polietilena este folosită la izolația cablurilor electrice.

Alte domenii importante de utilizare ale polietilenelor sînt: țevi și conducte cu rezistență deosebită, jucării, bunuri de larg consum.

Prin armare, polietilena își îmbunătățește apreciabil caracteristicile mecanice, coeficientul de dilatare termică rigiditatea și rezistența la temperatură, prezentînd interes pentru piesele în mișcare folosite în medii agresive care nu au o temperatură prea mare.

După cum s-a mai specificat, PE este unul dintre polimerii uzuali cei mai rezistenți la acțiunea multor agenți chimici (tabelul 21).

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Substanța chimică	Polietilena (PE)		Polipropilena PP	Policlorura de vinil		
		PE joasă densitate	PE înaltă densitate		PVC rigidă	PVC plastifiată cu: tricrezil fosfat	PVC plastifiată cu: dibutil ftalat
0	1	2	3	4	5	6	7
1	Acetaldehidă	25 FR* 50 NR*	25 FR* 50 FR*	20 MR* 60 MR*	20 NR	20 NR	20 NR
2	Acetanilida				20 FR		
3	Acetat de butil	NR*	25 FR*	20 FR*	20 NR		
4	Acetat de etil	NR*	20 MR* 60 FR	20 MR	20 NR	20 NR	20 NR
5	Acetat de K, Na, Al, NH_4	60 FR	60 FR	60 NR	50 FR	40 FR	20 FR
6	Acetat de vinil	NR*	NR*		20 NR		
7	Acetilacetonă			60 FR	20 NR	20 NR	20 NR
8	Acetilenă				20 MR	20 NR	20 NR
9	Acetofenonă				20 NR	20 NR	20 NR
10	Acetonă	NR*	NR*	20 NR 60 MR	20 NR	20 NR	20 NR
11	Acid acetic	20 MR* 60 NR	20 FR* 60 NR	20 FR 60 MR	20 MR 60 NR	20 NR	20 NR
12	Acid acetil salicilic	20 FR	20 FR	20 MR	20 FR	20 FR	20 FR
13	Acid p. aminobenzoic	60 FR	60 FR				
14	Acid arsenic	60 FR	60 FR	20 FR	20 FR 60 MR		
15	Acid ascorbic	20 FR	20 FR		20 FR	20 FR	20 FR
16	Acid azotic	20% 60 FR* 65% NR	60 FR NR	60 MR* 20 NR	60 MR 20 NR	20 MR	20 MR

la agenți chimici

Tabelul 21

(PCV) PVC modific. cu PE clorurată PVC-PEC	Copolimer clorură de vinilclorură de viniliden	Polimeri stirenici			Polimetacrilatul de metil PMM	Polioximetilena	Rășini epoxidice
		Polistiren PS	Copolimer ABS	Copolimer SAN			
8	9	10	11	12	13	14	15
20 NR	20 NR				20 NR	20 FR	20 FR 70 NR
20 FR		20 FR 50 NR					
20 NR	20 NR		20 NR	20 NR	20 NR	20 FR 60 MR	20FR-MR
20 NR	20 NR		20 NR	20 NR	20 FR	20 MR	
50 FR	60 FR	20 FR			60 FR		
20 NR	20 NR						
20 NR							
20 MR					20 FR		
20 NR			20 NR	20 NR	20 NR	20 MR	
20 NR	20 MR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 MR 60 NR	20 NR
20 MR	20 MR	30% 20 NR	20 NR	50% 20 R 50 NR	10%60FR 100% 20 NR	100% 10 FR 50% 20 NR	10% 20 FR MR
20 FR	20 FR		20 FR	20 FR	20 FR		20 FR
40 FR	40 FR				20 FR		
20 FR 20 NR	40 FR 20 NR	20 NR	20 MR 20 NR	20 MR 20 NR	50% 20 NR	25% 20 NR	25% 20 NR 50%20NR

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
17	Acid benzen-sulfonic	60 FR	60 FR	20 NR	60 FR		
18	Acid benzoic	60 FR	60 FR	60 FR	40 FR	20 FR	20 FR
19	Acid boric	60 FR	60 FR	60 FR			
20	Acid bromhidric	60 FR*	60 FR*	60 FR	20 FR 60 MR	20 FR	20 MR
21	Acid cianhidric			20 FR	40 FR		
22	Acid citric	60 FR	60 FR	60 FR	20 FR	20 FR	20 FR
23	Acid cloracetic	NR*	NR*		20 FR		
24	Acid cloric	20 FR	20 FR		40 FR 60 MR		
25	Acid clorhidric	60 FR 10% 20 FR 37%	80 FR 60 FR	100MR 20 FR* 100 NR	60 MR 60 MR	40 FR	20 FR
26	Acid clorsulfo-nic	NR	NR	20 NR	20 MR 60 NR		
27	Acid cromic	20 FR* 60 NR	20 FR* 60 NR	20 MR* 60 MR	40 FR	20% 20 FR	20% 20 FR
28	Acid fluor-hidric	20 FR 60 NR	20 FR 60 MR	20 FR*	40 FR 60 MR		
29	Acid formic	20 FR*	20 FR*	20 FR	20 MR 60 NR	20 NR	20 NR
30	Acid fosforic	20 FR	20 FR	60 R 20 FR	40 FR		
31	Acid fosforos						
32	Acid glicolic			60 FR	60 FR		
33	Acid iodhidric	20 FR	20 FR	20 FR			
34	Acid lauric	NR*	NR*		20 FR		
35	Acid oleic	NR	20 MR	20 FR 60 MR	60 FR	20 FR	20 FR
36	Acid oxalic			20 FR 60 MR	40 FR	40 FR	20 FR
37	Acid percloric	20 FR	20 FR		70% 20 FR		

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
		20 NR					
50 FR	40 FR				65 FR	20 MR	20 FR
						20 FR	20 FR
20 FR 40 MR	65 FR	20 FR 40 NR			20 FR	20 NR	20 FR
20 FR					60 FR		
40 FR	65 FR	20 FR	50 FR	50 FR	60 FR	20 MR	20 FR
20 MR			20 NR	20 NR	20 NR		
40 FR 20 NR			50 R 20 R	20 FR 20 MR	60 FR 60 FR	10% 20 NR	10% 20 NR 37% 20 NR
							20 NR
		20 NR					
40 FR	40 FR		20 MR	20 MR	20 FR	20 NR	30% 20 NR
		Gaz 48% 20 FR	Gaz 40% 50 MR 20 FR	20 FR 50 MR			
40 FR	65 FR		20 FR 50 MR	20 FR 50 MR	60 FR	20 NR	50%60FR 85%20FR
20 FR	20 NR						
	20 FR						
60 FR					20 FR	20 MR	
20 FR	60 FR						20 FR
20 FR	60 FR						

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
38	Acid salicilic	20 FR	20 FR		20 FR	20 FR	20 FR
39	Acid stearic	20 FR*	20 FR*	20 FR	60 FR	20 FR	20 FR
40	Acid sulfuric 60% 98%	 60 NR NR	 60 MR 60 NR	 60 MR {20 MR 60 NR	 60 FR 60 MR	 20 FR 20 NR	 20 MR 20 MR
41	Acid sulfuros						
42	Acid tartric			60 FR	60 FR	20 FR	20 FR
43	Acid tricloracetic			60 FR			
44	Acid uric	20 FR	20 FR	20 FR			
45	Acrilat de etil	NR*	NR*		20 NR	20 NR	20 NR
46	Alcool alilic	NR*	25 MR*		20 MR 60 NR	20 MR	20 MR
47	Alcool benzilic	25 MR*	20 FR*				
48	Alcool butilic	25 MR*	60 FR*	20 FR	60 FR		
49	Alcool etilic	20 FR*	60 FR*	80 FR	40 FR 60 MR	20 MR	20 MR
50	Alcool furfurilic	20 MR* 60 NR	25 MR* 60 NR		20 NR	20 NR	20 NR
51	Alcool lauric	NR*	NR*				
52	Alcool metilic	20 FR	60 FR*	60 FR	40 FR 60 MR	20 MR	20 MR
53	Alcool propanoic	NR	20 FR*	60 FR	60 FR		
54	Alizarină				20 FR	20 FR	20 FR
55	Anhidridă acidului acetic				20 NR	20 NR	20 NR
56	Anilină	NR*	25 FR*	60 FR	20 FR	20 NR	20 NR
57	Amestec oxidant				30 FR		
58	Amoniac	25 FR	60 FR	100FR	40 FR 50 MR	20 FR	20 FR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
20 FR 20 FR	20 FR 20 FR				20 FR 60 FR		
50 FR 20 MR	20 MR 60 NR		20 MR 20 NR	20 MR 50 NR	40% 20 FR 20 NR	40% 20 NR	40% 20 NR 80%, 98% } 20 NR
20 NR 20 FR 50 NR	20 NR 20 FR		20 NR	20 NR	20 NR 20 NR	20 FR	20 FR
		20 NR	20 NR	20 NR			
40 FR	20 FR		20 MR*	20 MR			
40 FR	60 FR		40% 20 FR 96% 20 R	40% 50 MR 96% 50 NR	60 FR	60 FR	40 FR 60 FR
20 NR		20 MR	20 NR	20 NR			
			50 FR	50 FR			
50 FR	60 FR	20 FR*	20 NR	20 NR		20 FR	40 FR
20 FR	20 FR		20 MR	20 MR			20 FR
20 FR							
20 NR							
20 NR 20 FR	20 NR 20 FR	20 NR	20 NR	20 NR	20 FR	20 MR	20 NR 20 NR
40 FR	20 FR 60 NR	25% 50 FR			20 FR	60 FR	20 NR

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
59	Apă	60 FR	80 FR	100FR	40 FR 60 MR		
60	Apă de brom	NR	NR	20 NR*	20 FR	20 FR	20 MR
61	Apă de clor			20 FR	20 MR		
62	Apă oxigenată 90%	20 FR	20 FR	1% 100FR 10% 20 FR 60 MR 30% 20 MR	20 FR	20 FR	20 FR
63	Benzaldehidă	NR*	NR*	20 MR	20 MR 60 NR	20 NR	20 NR
64	Benzen	NR*	NR*	20 MR 60 NR	20 NR	20 NR	20 NR
65	Benzine cu aromate	NR*	NR*		20 NR	20 NR	20 NR
66	Benzoat de Ca, Na, K				40 FR	40 FR	20 FR
67	Brom lichid și gaz	NR	NR	20 NR*	20 NR	20 NR	20 NR
68	Brombenzen	NR*	NR*		20 NR	20 NR	20 NR
69	Bromoform				20 NR		
70	Bromuri, Al, Li, K, Na	60 FR	60 FR		60 FR	40 FR	40 FR
71	Butadienă				20 FR	20 NR	20 NR
72	Butene				20 FR		
73	Butan	NR*	NR*	20 FR	20 FR		
74	Butanol	25 MR	60 FR*				
75	Borat Na				20 FR		
76	Borax				40 FR	40 FR	40 FR
77	Camfor	NR	20 FR 60 MR	20 MR			
78	Carbonat NH_4, K, Na	60 FR	60 FR*	100 FR	60 FR	40 FR	40 FR
79	Caseină				20 FR	40 FR	40 FR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
40 FR	60 FR	50 FR				60 FR	
20 NR	20 MR				20 MR	20 NR	20 NR
20 MR	40 FR		20 MR	20 MR		20 NR	20 MR
20 FR	20 FR		3% 20 FR	3% 20 FR	30% 20 NR		30% 20 FR
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 FR	
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	60 MR 20 FR	20 FR
20 FR			20 NR	20 NR		60 FR	20 FR
40 FR	60 FR	50 NR			60 FR	60 FR	40 FR
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
20 NR	20 NR				20 NR	20 FR	
20 NR	20 NR	20 NR			20 NR	20 FR	20 FR
50 FR	65 FR	50 FR	50 FR	50 FR	65 FR	20 FR	
20 FR	20 FR						20 FR
20 FR						20 FR	
20 FR	20 FR		20 FR*	20 FR		20 FR	20 FR
						60 FR	20 NR
					60 FR		
50 FR	60 FR			50 FR			60 FR
		20 NR					
50 FR	65 FR	50 FR			60 FR		40 FR
40 FR	20 FR				60 FR		60 FR

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
80	Ceresină				20 FR	20 FR	
81	Chinină	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
82	Chinolină				20 NR	20 NR	20 NR
83	Cianuri Ba, Cd, K, Na	60 FR	60 FR			20 FR	20 FR
84	Ciclohexan	NR	NR	60 FR	20 NR	20 NR	20 NR
85	Ciclohexanol	NR	20 MR*	20 FR 60 MR	20 NR	20 NR	20 NR
86	Ciclohexanonă	NR	20 MR*	20 MR 60 NR	20 NR	20 NR	20 NR
87	Clor lichid	NR	NR	20 NR	20 NR	20 NR	
	gazos	NR	20 MR	20 NR	20 MR	20 MR	20 NR
88	Cloramină				20 FR	20 FR	20 FR
89	Cloranilină				20 NR	20 NR	20 NR
90	Clorat, Ca, K, Na	20 FR	20 FR	60 FR	20 FR	20 FR	20 FR
91	Clorbenzen	NR	NR*		20 NR	20 NR	20 NR
92	Clorfenol				20 NR		
93	Cloroform	NR	NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
94	Clortoluen	NR	NR		20 NR		
95	Clorură de NH_4, K, Li, Na	60 FR	60 FR	100 FR	20 FR	40 FR	40 FR
96	Clorură de alil				20 NR		
97	Clorură de benzoil	NR*	25 MR*	20 MR			
98	Clorură de benzil				20 NR	20 NR	20 NR
99	Clorură de butil				20 NR	20 NR	20 NR
100	Clorură de etil	NR	NR	20 NR			
101	Clorură de etilen	NR*	NR*	20 NR	20 NR		
102	Clorura de metil	NR*	NR*	20 NR	20 NR		

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
20 NR							
20 FR	20 FR	20 FR			20 FR		20 FR
20 NR							
		50 FR					
20 NR			20 MR	20 MR		20 FR	
20 FR	20 FR	20 NR	20 MR	20 MR		60 FR	20 FR
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR		20 FR	20 MR
20 NR	20 NR	20 NR				20 NR	20 NR
20 MR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR		20 NR
20 FR							
20 NR		20 NR					20 NR
20 FR	60 FR						
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 FR	20 FR
20 NR	20 NR						
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
50 FR	65 FR	50 FR	50 FR	20 FR	65 FR	60 FR	60 FR
20 NR							60 FR
		20 NR					
20 NR							20 NR
20 NR		20 NR			20 NR		
20 NR	20 NR		20 NR	20 NR	20 NR		20 FR
20 NR	20 NR		20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
103	Glorură de metilen	NR*	20 MR*	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
104	Glorură de vinil						
105	Grezol	NR	60 FR		20 NR	20 NR	20 NR
106	Gromați de K, Na				50 FR	20 FR	20 MR
107	Decalină	25 MR	25 FR	20 NR			
108	Decanol	NR	NR*				
109	D.D.T.	25 FR	25 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
110	Dextroză			60 FR	20 FR	40 FR	20 FR
111	Dibutileter	NR*	25 MR*		20 NR		
112	Dibutilftalat	NR*	20 MR* 60 NR	60 MR 100 NR	20NR	20 NR	20 NR
113	Diclorbenzen	NR*	NR*				
114	Dicloretan	NR*	NR*	20 MR 60 NR			
115	Dicloretilenă	NR	NR	20 FR	20 NR	20 NR	20 NR
116	Dictileter	NR	20 MR	20 MR			
117	Dietilenglicol	60 FR	25 FR*	60 FR			
118	Difenilamină				20 NR	20 NR	20 NR
119	Difeniloxid				20 NR	20 NR	20 NR
120	Diizooctilftalat			20 FR 20 NR			
121	Dimetilamină	NR	NR	60 NR	20 NR		
122	Dimetileter	NR*	20 MR*	20 MR	20 NR	20 NR	20 NR
123	Dimetil-formaldehidă	20 FR*	20 FR*	20 MR			
124	Dioctilftalat	NR*	NR*	20 MR* 60 NR	20 NR	20 NR	20 NR
125	Dioxan	20 FR*	20 FR*	20 MR	20 NR	20 NR	20 NR
126	Dioxid de carbon	60 FR	60 FR	60 FR	60 FR		
127	Dioxid de sulf	60 FR	60 FR	20 FR	60 FR	20 FR	20 FR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR			
50 FR		20 FR			65 FR		40 FR
			20 MR	20 MR			
					20 NR	20 FR	
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	60 FR	60 FR	20 NR
		20 NR		20 NR			
		20 NR					
20 NR	20 NR						
						20 FR	20 FR
						20 FR	60 FR
20 NR							
20 NR	20 NR	20 NR					
		20 MR					
20 NR	20 NR				20 NR	20 FR	20 FR
			20 NR	20 NR			
20 NR	20 NR				20 NR	20 FR	
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 MR	20 NR
40 FR	60 FR		50 FR	50 FR	60 FR		
20 FR	60 FR	20 FR	20 FR	20 FR	60 FR		20 MR

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
128	Epiclorhidrină		60 FR	20 MR			
129	Etan				20 FR		
130	Etanolamină			60 FR	20 MR	20 NR	20 NR
131	Eter de petrol	NR	20 FR*				
132	Etilenă				20 FR		
133	Etilenglicol	60 FR*	60 FR*	60 FR	20 FR	20 MR	20 MR
134	Etilenoxid			20 MR	20 NR	20 NR	20 NR
135	Fenol	25 FR* 60 NR	60 NR*	20 MR	45 MR	20 NR	20 NR
136	Fericianură, K, Na	60 FR	60 FR				
137	Ferocianură K, Na	60 FR	60 FR				
138	Fluor	NR	20 FR		20 MR 60 NR	20 MR	20 MR
139	Fluorură de Ca, Na				60 FR	40 FR	40 MR
140	Formaldehidă	60 FR	60 FR	60 FR	60 FR		
141	Formamidă	60 FR			20 NR		
142	Formiat de amoniu				20 FR	20 FR	20 FR
143	Formiat de etil				20 NR	20 NR	20 NR
144	Fosfaţi	60 FR	60 FR	100FR	60 FR	40 FR	40 MR
145	Fosgen				30 FR 60 MR	20 NR	20 NR
146	Freon			20 FR			
147	Furfurol	20 MR	25 MR*	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
148	Gelatină			100 FR	60 FR	40 FR	20 FR
149	Glicerină	60 FR	60 FR*	60 FR	60 FR	20 FR	20 FR
150	Glicol				60 FR	20 FR	20 FR
151	Glucoză	60 FR	60 FR	60 FR	60 FR	40 FR	40 FR
152	Heptan						
153	Hexan	NR	20 FR*	20 MR	20 FR	20 MR	20 NR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
20 FR						20 FR	
20 FR							
50 FR	60 FR		50 FR	50 FR	65 FR	60 FR	60 FR
20 NR	20 NR						20 NR
20 NR	20 NR	20 NR	100% 20 NR	100% 20 NR	20 NR	90% 20 NR	1% 20 FR
20 MR	20 NR	20 NR			20 NR	20 NR	
50 FR	60 FR	20 FR	50 FR	50 FR	65 FR		40 FR
40 FR	65 FR	20 NR	20 FR	20 FR	20 NR	60 FR	50%20FR
		20 FR					20 FR
50 FR	20 FR				20 NR		60 FR
20 NR	20 NR				20 NR		
50 FR	65 FR	50 FR	50 FR	50 FR	65 FR	60 FR	60 FR
20 FR		20 NR					20 FR
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR		
50 FR	60 FR				60 FR		60 FR
50 FR	65 NR	50 FR	50 FR	50 FR	60 FR	60 FR	60 FR
50 FR	65 FR					60 FR	60 FR
50 FR	65 FR						
						20 FR	
20 FR		25 FR*	20 FR*	20 FR			

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
154	Hexaclorbenzen		20 FR				
155	Hexacloretan	NR	NR		20 NR	20 NR	20 NR
156	Hexametilen-tetramină	20 FR	20 FR		50 FR	40 FR	20 FR
157	Hidrochinonă	20 FR	20 FR	60 FR	60 FR	20 FR	20 FR
158	Hidrazină				20 FR		
159	Hidrogen sulfurat	60 FR	60 FR	60 FR	60 FR		
160	Hidroxid de amoniu	60 FR	50 FR	60 MR	60 FR		
161	Hidroxid K, Na	20 FR* 60 MR	60 FR*	60% 60 FR	60 FR	20 FR	
162	Hidroxid Al, Ca	60 FR	60 FR*	20 MR*	60 FR	20 FR	20 FR
163	Hipoclorit K, Na	20 FR 60 MR	60 FR*	20 FR*	60 FR	20 FR	20 MR
164	Ioduri de K, Na	60 FR	60 FR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
165	Lactat de Ca				20 FR		
166	Lanolină			60 FR			
167	Lapte	60 FR	60 FR	100 FR	20 FR	40 FR	20 FR
168	Melasă	60 FR	60 FR	60 FR	60 FR	40 FR	40 FR
169	Metiletilcetonă	NR	20 MR	20 MR 60 NR			
170	Metilmetacrilat				20 NR		
171	Monooxid de carbon	60 FR	60 FR	60 FR	60 FR		
172	Naftalină	NR	20 FR	60 FR	20 NR	20 NR	20 NR
173	Nicotină				20 FR	20 FR	20 FR
174	Nitrați de NH_4, K, Na	60 FR	60 FR	10 FR	60 FR	40 FR	20 FR 40 MR
175	Nitroetan	20 FR* 60 NR	20 FR* 60 NR				
176	Nitrobenzen	NR*	NR*	20 MR	20 NR	20 NR	20 NR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
20 NR	20 NR						
40 FR							
50 FR	60 FR	50 FR	20 FR	20 FR			
20 FR							
50 FR	60 FR	20 MR			60 FR		
40 FR	20 MR			50 MR 20 FR	20 FR	20% 20 FR	20% 20 FR
50 FR			20 MR	20 MR 50 NR	65 FR	40% 20 FR	60 FR
50 FR		50 FR			65 FR		60 FR
50 FR	20 FR	30 FR		20 FR			60 FR
20 NR	20 NR	20 NR			20 NR	20 FR	
40 FR	60 FR				60 FR		
			50 FR	50 FR			
50 FR	60 FR		50 FR	50 FR	60 FR	20 FR	60 FR
50 FR	60 FR	50 FR			60 FR		
		20 NR	20 NR	20 NR			
20 NR	20 NR				20 NR		
40 FR	60 FR				60 FR		
20 NR	20 NR	20 NR	20 FR 50 NR	20 FR 50 NR		20 FR	
20 FR	20 FR	20 FR			20 FR		20 FR
50 FR	65 FR	50 FR	50 FR	50 FR	60 FR		60 FR
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 MR	20 NR

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
177	Nitrometan	20 FR* 60 NR	20 FR* 60 NR				
178	Nitroglicerină				20 MR	20 NR	20 NR
179	Nitrotoluen	NR*	NR*				
180	Ozon				30 FR 60 MR		
181	Oxigen				60 FR		
182	Oxalaţi de NH_4, K, Na	60 FR	60 FR		60 FR		
183	Parafină	20 FR	20 FR	20 FR 60 MR	40 FR		
184	Pentaoxid de fosfor				20 FR		
185	Perborat de K				60 FR	20 FR	20 FR
186	Perclorat de K, Na	20 FR	60 FR		40 FR	20 FR	20 FR
187	Permanganat de K	60 FR	60 FR		6% 60 FR	6% 20 FR	6% 20 FR
188	Persulfat NH_4, K			60 FR	60 MR 40 FR		
189	Petrol		20 FR*	20 NR	60 FR		
190	Piridină		20 FR	60 FR	20 FR	20 NR	20 NR
191	Pirocatehină				20 NR		
192	Propan				20 FR		
193	Propanol			60 FR			
194	Silicat K, Na	60 FR	60 FR	60 FR	20 FR		
195	Sulf	60 FR	60 FR				
196	Sulfaţi NH_4; Na	60 FR	60 FR	100NR	60 FR	40 FR	40 FR
197	Sulfiţi	60 FR	60 FR	100 FR	60 FR	40 FR	40 FR
198	Sulfură de carbon	NR	NR	20 MR 60 NR	20 NR		
199	Terebentină	NR	NR*	20 NR	20 FR		

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
20 NR	20 NR						20 NR
20 FR	20 FR						
20 FR	60 FR						
	60 FR	50 FR			60 FR		
20 FR	20 FR					20 FR	
20 FR							
40 FR	60 FR						
40 FR	20 FR						60 FR
	10% 60FR	5% 20 FR	50 NR	5% 20 MR	10% 60 FR	60 FR	
	60 FR				20 FR		
20 FR	20 FR		20 MR	20 MR		60 FR	
20 NR			20 FR	20 NR		20 MR	
20 NR							
	20 FR		20 FR	50 FR			
20 FR	20 FR				60 FR		60 FR
			20 FR	20 FR			
50 FR	60 FR	50 FR		50 FR	60 FR		60 FR
50 FR	60 FR	60 FR	50 FR		60 FR		60 NR
20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
20 FR	20 FR					20 FR	20 FR

Scanned with OKEN Scanner

0	1	2	3	4	5	6	7
200	Tetraclorură de carbon	20 NR	20 R	20 NR			
201	Tetrahidrofuran	NR*	NR*	20 NR	20 NR		
202	Tetrahidro-naftalină	NR*	NR*				
203	Tetralină			20 NR			
204	Tiocianat K	60 FR	60 FR	100NR			
205	Tiosulfat K, Na	60 FR	60 FR				
206	Toluen	NR*	NR*	20 MR 60 NR	20 NR		
207	Triclorbenzen	NR	NR				
208	Tricloretilenă	NR*	NR*	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
209	Tricrezil fosfat						
210	Trietanolamină	NR*	NR*	20 MR			
211	Trioxid de crom						
212	Trioxid de sulf	NR	NR				
213	Ulei de in				60 FR	20 FR	20 FR
214	Ulei mineral	NR*	NR*	20 FR 60 MR	60 NR	20 FR	20 FR
215	Ulei de parafină						
216	Ulei de ricin		60 FR*		60 FR		
217	Ulei de semințe de bumbac				60 FR		
218	Ulei siliconic			20 FR			
219	Ulei transformator	NR	20 MR*	20 FR, 60 NR			
220	Ulei vegetal	NR	20FR-NR*	20 NR			
221	Vaselină	NR	20 MR	60 FR			
222	Vin	60 FR	60 FR				
223	Xilen	NR*	NR*	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR

Notații: Cifrele indică temperaturile pentru care se dau rezis- nerezistent; * — pericole de fisurare la tensionare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21 (continuare)

8	9	10	11	12	13	14	15
				20 NR			
20 NR	20 NR		20 NR	20 NR		20 MR	
20 NR	20 NR		20 NR	20 NR		20 FR	20 FR
			20 NR	20 NR			
20 NR	20 NR				20 NR	20 MR	20 NR
			20 NR	20 NR			
			20 FR	20 NR			
		20 FR					
20 FR	20 FR		50 FR*	50 NR*		60 FR	
20 FR	20 FR					60 FR	40 FR
20 FR	20 FR		20 MR	20 FR			
20 FR						20 FR	
20 NR	20 NR			20 NR		20 FR	

tențele; FR — rezistența foarte bună; MR — rezistență medie; NR —

Scanned with OKEN Scanner

Absorbția de apă, în general mică, crește cu timpul de expunere și cu cantitatea de impurități (tabelul 22) sau de negru de fum din polietilenă (tabelul 23).

Tabelul 22

Influența conținutului de impurități din PE î.d. asupra absorbției de apă, la 20°C

Conținut de cenușe, %	Absorbția de apă, % greutate	
	după 1 zi	după 30 zile
0,03	0,005	0,030
0,11	0,005	0,030
0,26	0,005	0,040
0,60	0,010	0,100
1,90	0,020	0,260

Tabelul 23

Influența negrului de fum din PE î.d. asupra absorbției de apă la 60°C

Durata de imersie zile	Absorbția de apă, % greutate	
	PE fără negru de fum	PE cu 1,5% negru de fum
14	0,02	0,4
30	0,02	0,5
60	0,02	0,5
120	0,03	0,6
240	0,03	0,7

Epruvetele supuse acțiunii apei își modifică în minus dimensiunile (tabelul 24); alungirea la rupere crește cu creșterea temperaturii, mai mult în apă decît în aer, în timp ce rezistența la tracțiune scade cu mult mai puțin în ambele medii (tabelul 25).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 24

Modificarea dimensiunilor unor probe de PE j.d., la acțiunea apei, la 20°C

Durata acțiunii, ore	% din valorile inițiale ale dimensiunii		
	lungime	lățime	grosime
60	−0,10	+0,15	−0,05
120	−0,10	−0,10	+0,20
180	0,00	−0,05	−0,10
360	−0,10	−0,15	+0,10

Observații: dimensiunile inițiale ale epruvetelor: lungime 100 mm, lățime 4 mm, grosime 3,5 mm.

Tabelul 25

Modificările rezistenței și alungirii la tracțiune ale unor probe de PE î.d. supuse acțiunii apei și aerului la diverse temperaturi, timp de trei luni

Temperatura, °C / Mediu	27		50		65	
	% din valorile inițiale					
	Rezistența	Alungire	Rezistență	Alungire	Rezis-tență	Alungire
Apă	98,5	109	99	122	99	140
Aer	99,7	100	96	109	98	117

Conductele din polietilenă, sub acțiunea unor solicitări constante, sînt mai rezistente în timp la 80°C, în aer sau soluție 25% de clorură de sodiu, decît în apă (fig. 50 și 51).

După 96 zile de imersie în acid clorhidric 35% la 60°C, probele de PE j.d. își modifică greutatea cu +1,0% în timp ce probele de PE î.d. cu numai 0,2%.

Indiferent de tipul de polietilenă — în mediu de acid sulfuric epruvetele își modifică greutatea (tabelul 26); cantitatea de acid absorbit crește cu concentrația acidului, cu temperatura și cu durata de acțiune a agentului chimic.

Scanned with OKEN Scanner

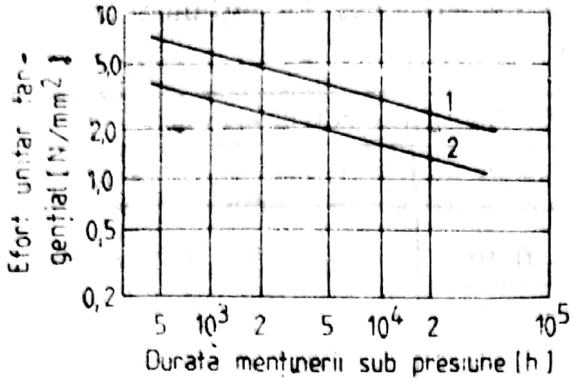


Fig. 50. Comportarea în timp sub solicitare internă constantă a unor conducte din PE î.d.:

1 — în aer la 80 C; *2* — în apă la 80 C.

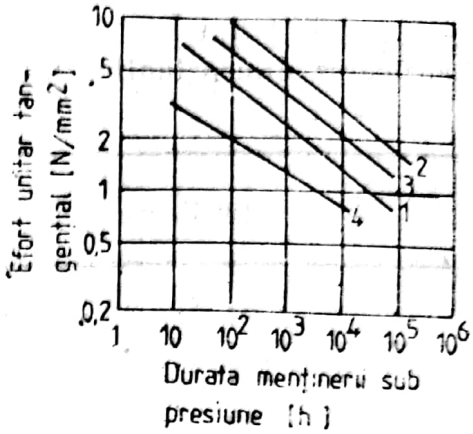


Fig. 51. Comportarea în timp sub solicitare internă constantă a unor conducte din PE î.d., la 80°C:

1 — în apă; *2* — în soluție 25% clorură de sodiu; *3* — în soluție 20% acid sulfuric + 5% sulfat de cupru; *4* — în hipoclorit de sodiu.

Tabelul 26

Modificarea greutății unor probe de polietilenă imersate în acid sulfuric

Tipul de polietilenă	Concentrația acidului %	Temperatura °C	% din greutatea inițială după			
			16 zile	100 zile	180 zile	215 zile
Joasă densitate	80	30	+0,1	+0,1	+ 0,1	+0,1
	80	60	+0,02	+0,02	+ 1,0	+1,21
	90	60	+0,18	+0,83	+ 2,99	—
	96	30	+0,5	+0,7	+ 0,8	—
		60	+0,5	+1,8	+11,7	—
Înaltă densitate	80	30	+0,5	+0,6	+0,6	
		60	+0,6	+0,7	+0,78	
	90	60	+0,2	+0,28	+2,03	
	96	30	+0,18	+0,8	+1,8	
		60	+0,23	+8,04	+9,8	

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența la tracțiune crește, alungirea scade odată cu creșterea valorilor celor 3 parametri enumerați mai sus (tabelul 27).

Tabelul 27

Modificarea proprietăților mecanice ale polietilenelor sub acțiunea acidului sulfuric

Tip de PE	Conc. acid, %	Temperatura, °C	18 zile		100 zile		180 zile	
			% din valorile inițiale ale					
			R_t	Al	R_t	Al	R_t	Al
Joasă densitate	80	30	100	100	100	100	100	100
		60	109	96	105	100	115	110
	90	60	106	98	108	99	108	105
	96	30	98	94	99	100	108	94
		60	106	97	89	91	95	91
Înaltă densitate	70	80	113	75	108	95	110	95
	80	30	102	88	100	98	106	82
		60	107	85	105	98	108	98
	90	60	102	88	109	85	100	69
		80	107	82	84	72	80	91
	96	30	104	98	101	98	105	95
		60	109	78	96	72	87	85

Acizii oxidanți reacționează cu polietilena producînd modificări structurale și implicit modificări ale proprietăților fizice și mecanice.

Greutatea probelor suspuse acțiunii acidului azotic crește cu concentrația acidului și a timpului de acțiune, mai mult la PE de joasă densitate decît la PE de î.d.

Coeficientul de difuzie al acidului (tabelul 28) și adîncimea de pătrundere (fig. 52) în probele de PE depind în același mod ca mai sus de parametrii: concentrație, acid, timp.

Scăderea proprietăților mecanice (fig. 53) este un alt efect al acțiunii cumulate în timp a acidului azotic de diferite concentrații, la temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 28

Valorile coeficientului de difuzie al acidului azotic în polietilenă

Concentrația acidului, %	Temperatura, °C	Coeficient de difuzie, $cm^2 \cdot s^{-1}$	Observații
98	30	$2,0 \cdot 10^{-7}$	4 mm grosime
	40	$2,5 \cdot 10^{-7}$	
	50	$3,1 \cdot 10^{-7}$	
60	20	$0,6 \cdot 10^{-9}$	
	40	$2,0 \cdot 10^{-8}$	
	60	$3,3 \cdot 10^{-8}$	
45	20	$7,0 \cdot 10^{-9}$	
	60	$12,0 \cdot 10^{-9}$	
30	20	$0,71 \cdot 10^{-9}$	

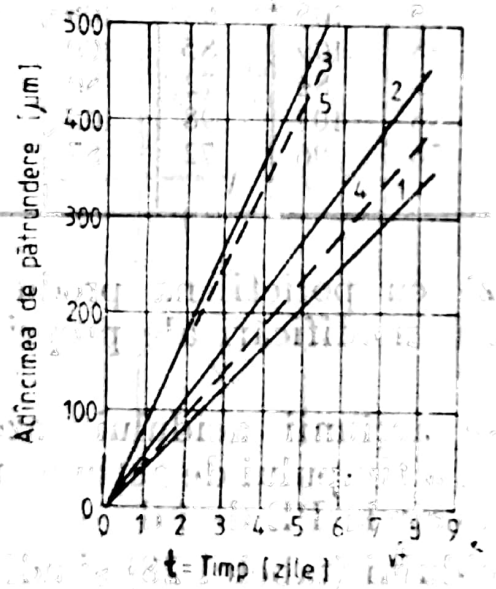


Fig. 52. Adîncimea de pătrundere, în timp, a acidului azotic în PE:

1 — 5% acid azotic în PE j.d.; *2* — 10% acid clorhidric în PE j.d. și î.d.; *3* — 20% HNO_3 în PE j.d.; *4* — 5% HNO_3 în PE î.d.; *5* — 20% HNO_3 în PE î.d.

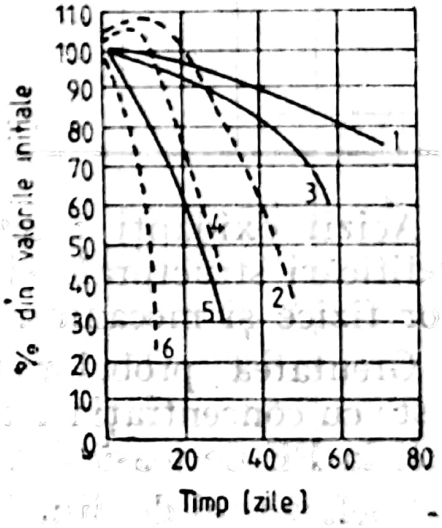


Fig. 53. Modificarea în timp a proprietăților mecanice ale PE î.d. sub acțiunea acidului azotic la 80°C:

- - - - - alungire; —— rezistența la tracțiune; *1* și *2* — 5% HNO_3; *3* și *4* — 10% HNO_3; *5* și *6* — 20% HNO_3.

După 4 luni de acțiune a acidului acetic 1%, rezistența la tracțiune scade la 93% iar alungirea la 95% din valorile inițiale; la o concentrație de 50% a acidului, alungirea scade la 48%, fenomen însoțit și de apariția fisurilor.

PE nu reacționează cu hidroxizii alcalini; rezistența la rupere, în timp, crește cu creșterea concentrației soluției (fig. 54).

Deși nu reacționează cu alcoolii, totuși utilizarea PE în mediu alcoolic este limitată deoarece aceștia accelerează fisurarea sub tensiune, chiar la temperatura camerei, în numai o oră. Rezistența la fisurare sub sarcină scade cu creșterea temperaturii, dar crește cu creșterea masei moleculare sau prin copolimerizarea etenei cu 5—10% 1-butenă. Viteza de penetrație a alcoolilor în PE j.d. crește cu creșterea temperaturii (tabelul 29).

Modificarea greutății în timp de un an a unor flacoane din PE pline cu alcool la 20 și 60°C demonstrează permeabilitatea polimerului la alcooli, limitînd domeniul de utilizare al PE la ambalaje pentru produse alcoolice (tabelul 30).

Flacoanele din PE pline cu hidrocarburi alifatice sau aromatice, după un an își modifică greutatea simultan cu fisurarea care se accentuează cu creșterea temperaturii (tabelul 31).

După 30 zile de imersie în benzen, la temperatura camerei, rezistența la tracțiune a polietilenei de joasă densitate scade cu 16,1%. Rezistența la fisurare a PE crește în ordine, față de:

Benzen < *p*-Xilen < Toluen

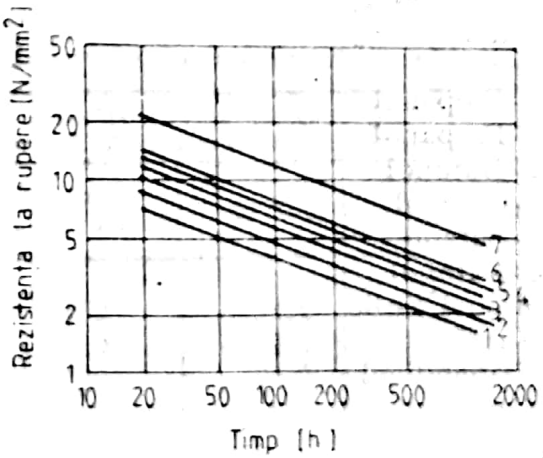


Fig. 54 Rezistența la rupere, în timp, a PE î.d., în NaOH, la 60°C:
1 — 10% sol. NaOH; *2* — 15% sol. NaOH; *3* — 20% sol. NaOH; *4* — apă; *5* — aer; *6* — 30% sol. NaOH; *7* — 50% sol. NaOH.

Tabelul 29

Viteza de penetrație a alcoolilor în polietilene

Tipuri de Polietilenă	Mediu	Cantitatea $\times 10^3$, g·cm/m²·24 h			
		0 °C	21 °C	54,4 °C	27 °C
PE joasă densitate	Etanol		27,7		
	Metanol	9,8	48,0	1132,8	
	Propanol	2,8	19,7	88,1	
	n-Butanol	3,9	18,1	802,6	
	s-Butanol	4,7	24,4	148,1	
	t-Butanol	1,9	10,2	1064,3	
	Alcool amilic		7,9		
	Alcool alilic	6,3	57,15	906,8	
	Fenol	3,9	19,7	944,9	
PE înaltă densitate	Etanol (vapori)				49,6
	Etanol (lichid)				69,5
	Alcool amilic (vapori)				13,9
	Alcool amilic (lichid)				10,53
	Etilenglicol (vapori)				26,3
	Etilenglicol (lichid)				34,3

Tabelul 30

Permeabilitatea polietilenei de înaltă densitate la alcooli

Alcool	Modificarea greutății [%] unor flacoane pline cu alcool, după un an	
	20 °C	60 °C
Metanol	−2,9	−70,0
Etanol 40%	−0,8	−34,0
Etanol 96%	−2,4	−12,8
		după 197 zile
1-Propanol	−1,4	− 8,6
2-Propanol	−0,9	−23,9
n-Butanol	−1,0	−14,2
s-Butanol	−1,4	−21,8
t-Butanol	−1,0	−37,2
n-Octanol	−0,2	−18,0
Alcool alilic	−1,5	−21,5
Fenol	0,0	−27,7
Etilenglicol	+0,4	− 0,1
Glicerină	+0,2	− 1,4

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 31

Permeabilitatea polietilenei de înaltă densitate la unele hidrocarburi

Mediu	Modificarea greutății unor flacoane pline cu hidrocarburi, după un an, %			
	20 °C	fisurare după... zile	60 °C	fisurare după... zile
n-Pentan	−98,5	135	−19,8	2
Izopentan	−98,5	135	−98,9	4
n-Heptan	−98,7	317	−98,7	113
Decan	−35,8		−95,5	59
Ciclohexan	−80,9		−96,1	22
Benzen	−82,1	179	−83,3	11
Toluen	−75,3	127	−97,5	15
p-Xilen	−76,2	127	−97,7	16
o-Xilen	−95,1	350	−98,0	26

Permeabilitatea PE la hidrocarburi clorurate crește cu temperatura și este funcție de natura solventului; la 0°C permeabilitatea crește în ordine (tabelul 33):

p-Clortoluen < Tetraclorură de carbon < Clorbenzen

La 60°C fisurarea probelor se produce pînă în 20 zile, în timp ce la 20°C fisurarea, în aceleași condiții, apare după minimum 179 zile, cu excepția probelor în tricloretilenă, care se fisurează după 29 zile (tabelul 32).

Tabelul 32

Permeabilitatea polietilenei de înaltă densitate la hidrocarburi clorurate

Mediu	Modificarea greutăților unor flacoane pline cu hidrocarburi clorurate, după un an, %			
	20 °C	fisurare după... zile	60 °C	fisurare după... zile
Clorură de metilen	−94,5	179	−34,4	4
Tricloretilenă	−39,3	29	−91,6	8
Tetraclorură de carbon	−93,5	288	−74,5	11
Clorbenzen	−93,2	262	−96,2	18

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 33

Permeabilitatea polietilenei la hidrocarburi clorurate

Mediu	Tip PE	Temperatură, °C	Cantitate 10^3 gVcm/m²V24 h
Tetraclorură de carbon	j.d.	0	2006,6
	j.d.	21,1	24028,4
	j.d.	54,5	307340,0
Glorbenzen	j.d.	0	2275,8
	j.d.	21,1	17907,0
	j.d.	54,4	173736,0
	î.d.	20,0	2663,9
	î.d.	50	25932,5
Gloroform	î.d.	21,1	6,28
p-Glortoluen	j.d.	0	1181,1
	j.d.	21,1	11963,4
	j.d.	54,4	164084,0

Hidrocarburile clorurate absorbite în PE, în cantități mici, duc la plastifierea probelor, la scăderea rezistenței la tracțiune (tabelul 34).

Tabelul 34

Modificarea proprietăților mecanice ale PE î.d. după patru luni de expunere la hidrocarburi clorurate

Mediu	Temperatură, °C	% din valorile inițiale	
		Rezistența la tracțiune	Alungire
Tetracloretan	26,7	90	174
Tetraclorură de carbon	26,7	88	148
Clorbenzen	26,7	93	135
	49	86	187
	65,6	90	174

Scanned with OKEN Scanner

3.3.2. Polipropilena

Polipropilena are bune caracteristici mecanice, o bună rezistență la temperatură, abraziune, pătare, șocuri termice și mecanice.

Din propilenă se realizează pompe de imersie centrifugale pentru circuite puternic alcaline, pompe dozatoare pentru hipocloriți, rezervoare sau placări ale acestora. Prin injecție se obțin repere pentru industria de autoturisme, prin extrudere se obțin conducte, țevi.

Folia de polipropilenă, în comparație cu cea de polietilenă, are un coeficient de contrație mai mare și o rigiditate superioară, ceea ce o face să fie preferată pentru foliile termocontractibile. Avînd permeabilitate mică la vapori de apă, folia de PP se utilizează la obținerea de ambalaje pentru produse alimentare.

O bună parte din producția de polipropilenă este destinată obținerii de filamente, cordaje, țesături, covoare.

Prin copolimerizare cu etilena, polipropilena își îmbunătățește rezistența la șoc. Prin modificare cu azbest, talc sau prin armare cu fibre de sticlă, se obțin sortimente de PP cu proprietăți fizice și mecanice îmbunătățite, lărgindu-și astfel domeniile de utilizări.

După cum s-a mai arătat, polipropilena este rezistentă la acțiunea agenților chimici, dar mai vulnerabilă decît PE la acțiunea agenților oxidanți, datorită existenței în catenă a carbonului terțiar.

După 2 ani de imersie în apă la 25 °C, PP absoarbe 0,1% apă după 4 zile, dar la 70°C absoarbe 0,3%.

Sub acțiunea unor solicitări mecanice, în prezența apei apar fisurări, fenomen ce se evidențiază odată cu creșterea temperaturii (fig. 55).

Sărurile anorganice pure sau în soluții apoase nu reacționează cu PP și nici nu-i influențează proprietățile mecanice pînă la 100°C.

PP este rezistentă chiar la temperaturi mai mari la atacul acizilor neoxidanți; uneori acizii halogenați pot provoca fisurarea sub tensiune.

Scanned with OKEN Scanner

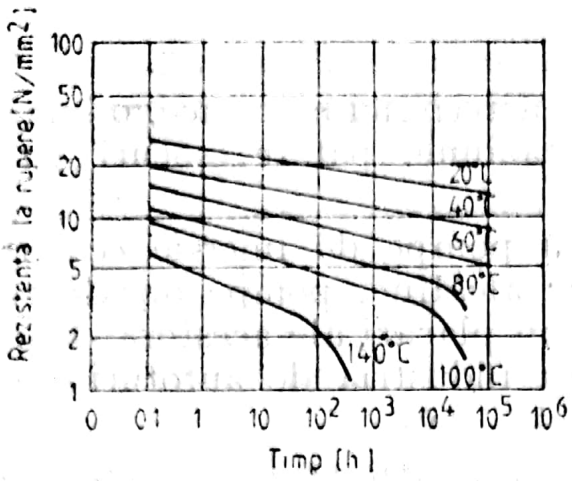


Fig. 55. **Rezistența la rupere, în timp, a conductelor din polipropilenă, în apă.**

Acidul sulfuric în concentrație peste 80% oxidează PP, atacul mergînd pînă la carbonizare; acidul sulfuric peste 96% poate provoca și fisurarea sau chiar ruperea epruvetelor după 180 zile la 60°C (tabelul 35).

Tabelul 35

Modificarea proprietăților mecanice ale polipropilenei după expunere la acid sulfuric

Concentrația acidului, %	Temperatura, °C	Durata expunerii, zile	% din valorile inițiale		Obs.
			Rezistența la tracțiune	Alungire	
70	100	16	104	45	maro
		36	104	33	maro
		100	44	11	maro închis
		180	34	4	negru
80	30	16	101	81	
		100	104	98	maro deschis
		215	105	104	maro deschis
	60	16	110	32	maro
		100	108	49	maro închis
		180	108	24	maro închis
96	30	16	104	58	
		100	103	72	maro deschis
		215	106	59	maro
	60	16	107	27	cenușiu
		100	63	9	negru, fisuri
		180	63	11	negru, rupere

Scanned with OKEN Scanner

Acidul azotic reacționează cu PP; prin spectroscopie în IR s-au identificat grupări NO_2 — iar pe suprafața epruvetelor după 4 zile apar pete colorate care după 36 zile degenerează în fisuri.

Adîncimea de pătrundere a acidului azotic în polipropilenă și evident efectul acestui atac depind de concentrația acidului, temperatura de lucru și durata acțiunii (fig. 56; tabelul 36); aceleași specificații și pentru acidul clorhidric (fig. 56).

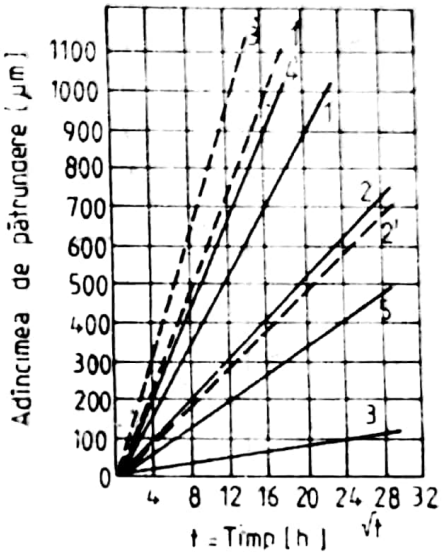


Fig. 56. Adîncimea de pătrundere a acidului azotic și a acidului clorhidric, în timp în polipropilenă:

1 — 61% HNO_3 la 60°C; *2* — 31% HNO_3 la 60°C; *3* — 5% HNO_3 la 60°C; *4* — 31% HNO_3 la 80°C; *5* — 7% HNO_3 la 80°C; *1'* — 35% HCl la 60°C; *2'* — 20% HCl la 60°C; *3'* — 20% HCl la 80°C;

În acidul clorhidric diluat pînă la circa 5% chiar la 1100°C, proprietățile mecanice ale PP nu se modifică. În HCl 37% la 20°C, după o lună, rezistența la tracțiune scade cu 7% iar alungirea la tracțiune cu 21% din valorile inițiale; la 70°C în același timp, rezistența și alungirea la tracțiune scad cu 6% și respectiv 25% din valorile inițiale, în timp ce la 100°C după numai 7 zile alungirea scade la 60% din valoarea inițială.

Polipropilena nu reacționează cu bazele; după o lună de imersie în soluție 40% de hidroxid de sodiu la 20°C rezistența la tracțiune crește cu 10% în timp ce alungirea scade cu 14% față de valorile inițiale. După 7 zile în soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu 60%, la 100°C rezistența la tracțiune și alungirea scad cu 10% și respectiv 14% din valorile inițiale.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 36

Modificarea proprietăţilor mecanice ale polipropilenei sub acţiunea acidului azotic

Concentraţie, %	Temperatură, °C	Durata expunerii, zile	% din valorile iniţiale	
			Rezistenţa la tracţiune	Alungire
1	100	16	100	52
		36	103	31
		100	72	7
5	100	4	104	25
		16	105	28
		36	75	13
		180	33	10
10	100	4	103	22
		16	79	10
		36	61	9
	60	16	106	69
		36	104	48
		180	105	31
20	60	16	109	55
		36	103	66
		100	105	11
		180	74	7
40	60	4	104	41
		16	107	16
		36	44	2
65	30	16	101	83
		36	102	57
		100	103	21
		180	39	4
80	30	4	97	125
		16	102	21
		36	61	9

Scanned with OKEN Scanner

Prin reacția cu halogenii, se micșorează greutatea moleculară a polimerului și în urma reacțiilor de halogenare se formează acizii halogenați ca produse secundare.

Cu acizii organici, PP nu reacționează, totuși se cunosc adîncimile de pătrundere ale unor acizi în polimer (fig. 57, 58) și ca urmare modificarea proprietăților mecanice.

Polipropilena nu reacționează cu alcoolii dar după 7 zile la 70°C polimerul absoarbe 0,4% etanol și 5,4% ciclohexanol.

Hidrocarburile alifatice difuzează ușor în PP. După 30 zile de imersie la temperatura camerei, PP absoarbe 11% *n*-heptan, 5% eter de petrol, 13% benzină.

Absorbția hidrocarburilor alifatice, aromate ca și a celor clorurate este însoțită de modificarea proprietăților mecanice ca urmare a gonflării polimerului. Rezistența polipropilenei la agenții chimici este dată în tabelul 21.

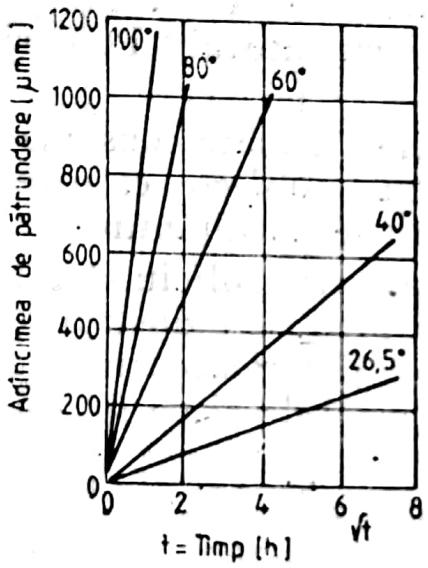


Fig. 57. Adîncimea de pătrundere, în timp, a acidului formic 82% în polipropilenă.

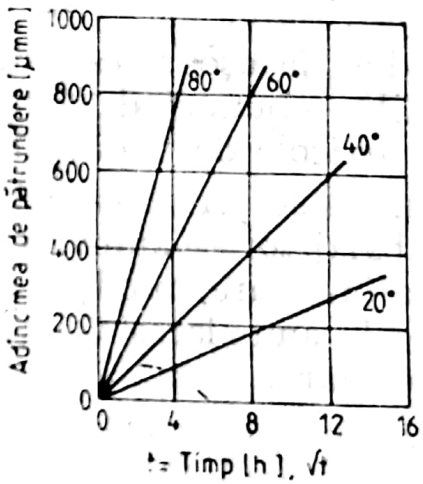


Fig. 58. Adîncimea de pătrundere, în timp, a acidului acetic în polipropilenă.

3.3.3. Policlorura de vinil

Rezistența la agenții chimici, la intemperii, proprietățile electrice bune au permis extinderea și diversificarea utilizării policlorurii de vinil, practic neexistînd domenii de activitate în care să nu fie prezent acest polimer.

În construcțiile industriale sau civile, PCV se folosește la obținerea de panouri din placă ondulată sau elemente

Scanned with OKEN Scanner

de acoperiri fațade, jgheaburi, conducte de aducțiune sau canalizare, la fabricarea tubulaturii sau aparatelor pentru instalațiile de ventilație și condiționare a aerului. În rețelele electrice casnice, PCV se folosește ca electroizolant, fie sub formă de tuburi (Bergman sau Panzer), fie ca manta izolatoare simplă sau dublă pentru cabluri mono, bi, tri sau tetrafilare. Ca material de finisare în interiorul clădirilor, PCV este folosit la pardoseli, covoare, dale cu sau fără strat fonoizolant, la tapete, la înlocuirea lemnului din binale sau jaluzele Esslingen. Tuburile gofrate sau cele cu pereți rigizi sînt utilizate pe scară largă în agricultură — — irigații — , în industrii.

Aparate, utilaje și instalații pentru industria extractivă, industria constructoare de mașini, protecții anticorosive în industria chimică, furtune, garnituri, înlocuitori de piele și de țesături pentru tapițerii, înlocuitori de furnir pentru diverse carcase sînt alte utilizări curente ale PCV rigide sau plastifiate.

Industria ușoară este de asemenea o mare consumatoare de PCV — bunuri de larg consum — obiecte casnice, jucării, articole de plajă, îmbrăcăminte, încălțăminte.

Un alt sector în care PCV este foarte solicitată este cel al ambalajelor — ambalaje pentru produse industriale, produse alimentare, produse cosmetice și farmaceutice, cu precădere la ambalarea soluțiilor injectabile și perfuzabile de volum mare.

Policlorura de vinil este chimic rezistentă pînă la temperatura de 60°C față de apă și soluțiile apoase ale sărurilor, acizilor, bazelor dar este atacată îndeosebi de mediile puternic oxidante, de solvenții polari, de hidrocarburile aromate.

PCV se fisurează sub acțiunea metanolului, etanolului, a acetatului de etil, freonului. Cantitatea de apă absorbită este dependentă de timpul și temperatura de expunere, de tehnologia de obținere a PCV, de natura și cantitatea plastifianților sau stabilizatorilor.

Cîteva din aceste dependențe ca și modificarea unor proprietăți mecanice sub influența apei sînt redate în tabelul 37 și fig. 59.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 37

Influența unor plastifianți și stabilizatori asupra rezistenței la tracțiune și modificării greutății unor probe de PCV, sub acțiunea diverșilor agenți chimici

Plastifianți, stabilizatori	H_2O				NaOH 20 %				H_2SO_4 80%			
	% din valorile inițiale											
	Rezistența la tracțiune		Greutate		Rezistența la tracțiune		Greutate		Rezistența la tracțiune		Greutate	
	20 °C	40 °C	20 °C	40 °C	20 °C	40 °C	20 °C	40 °C	20 °C	40 °C	20 °C	40 °C
5% Dibutil ftalat	105	105	84	89	103	111	82	84	104	112	81	81
12% Dibutil ftalat	104	88	86	111	105	102	83	90	108	111	81	81
5% Dioctil ftalat	99	106	85	98	100	109	83	85	106	116	81	81
12% Dioctil ftalat	104	98	87	115	105	104	83	90	108	108	81	81
5% Tricrezil fosfat	107	104	84	92	107	109	81	82	104	109	83	83
12% Tricrezil fosfat	107	99	85	106	108	111	81	83	103	107	83	83
1% Stearat de plumb	100	101	83	89	97	108	82	92	100	104	82	82
3% Stearat de plumb	98	104	84	92	100	107	93	98	100	106	83	83
1% Stearat de calciu	101	107	84	89	100	110	92	106	103	112	82	82
3% Stearat de calciu	98	105	85	94	103	105	81	102	101	108	83	83
5% Dibutil ftalat + 3% Stearat de plumb	98	107	86	97	97	97	82	102	100	111	83	83
3% Dibutil ftalat + 3% Stearat de calciu	106	107	89	104	110	109	82	86	102	112	83	84
PCV simplu	101	103	84	89	103	106	82	84	104	95	81	81

Scanned with OKEN Scanner

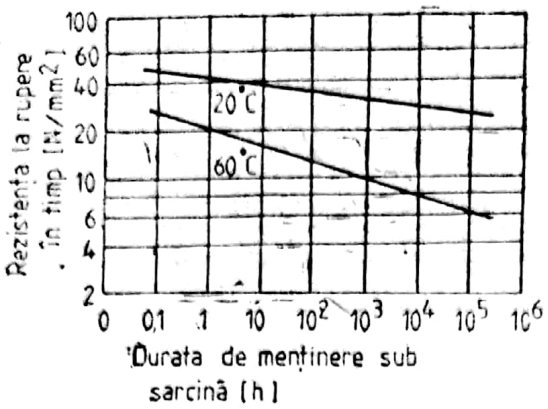


Fig. 59. Dependența de timp a rezistenței la rupere a policlorurii de vinil rigide, sub influența apei.

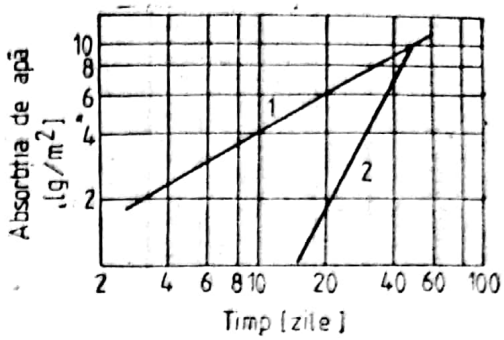


Fig. 60. Absorbția (curba *1*) și desorbția (curba *2*) apei, în timp, la policlorura de vinil rigidă.

Fig. 60 arată că desorbția apei se face cu o viteză mai mare decît absorbția, deși ambele ascultă de aceeași lege exponențială:

$$m = k \cdot t^n$$

în care: m este cantitatea de apă absorbită sau desorbită;

t — timpul;

k și n — coeficienți;

dar pentru absorbție la 20°C $k = 0{,}107$; $n = 0{,}57$

și pentru desorbție la 20°C $k = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$; $n = 1{,}88$

Practica a dovedit că sărurile și soluțiile lor apoase nu reacționează cu PCV — exclusiv sărurile oxidante.

Într-o soluție de 20% clorură de sodiu, modificările proprietăților mecanice sînt cu 1,5 ori mai mici decît în apă distilată, la aceleași solicitări mecanice, în timp ce într-o soluție 15% NaCl la 50°C, modificările sînt aceleași ca în apă distilată la 40°C.

În soluțiile sărurilor oxidante, durata de viață a PCV depide de temperatură, ea fiind limitată peste 25°C; rezistența PCV fiind foarte mică într-o soluție de 5% permangan de potasiu la 50°C.

Acizii anorganici nu reacționează cu PCV, acizii anorganici oxidanți atacă polimerul, în timp ce acizii organici îl gonflează.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul formic nu reacționează cu PCV rigidă, dar modifică în timp greutatea unei probe de PCV plastifiată (fig. 61); după 2 ani o probă de PCV rigidă supusă acțiunii unui acid fosforic 75%, la 20°C și-a diminuat doar cu 7,5% rezistența la tracțiune și respectiv cu 10% alungirea la rupere.

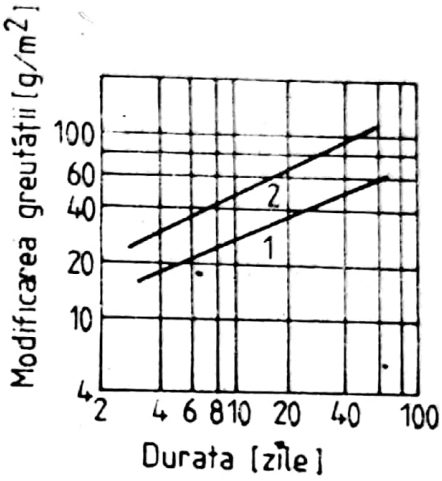


Fig. 61. Modificarea în timp a greutății unei probe de PCV plastifiată, sub acțiunea acidului fosforic:
1 — acid fosforic 20%, la 40°C; *2* — acid fosforic 20%, la 60°C.

Acidul sulfuric în concentrație de pînă la 40% modifică relativ puțin proprietățile mecanice ale policlorurii de vinil dar peste această concentrație apare caracterul oxidant al acidului, fapt remarcat prin schimbarea culorii polimerului către brun-negru, scăderea greutății și chiar apariția fisurilor; solicitările mecanice accelerînd distrugerea polimerului (tabelul 38).

Cu creșterea concentrației acidului sulfuric, scăderea greutății probelor de PCV rigidă devine neînsemnată, fapt explicat prin aceea că moleculele voluminoase ale acidului pătrund printre catenele PCV mai greu decît moleculele apei; aceasta explică și desfășurarea unor reacții între acid și polimer numai la suprafață polimerului. Acțiunea unui acid concentrat peste 80% duce la diminuarea stabilității, a proprietăților elastice și a rezistenței la șoc.

Prezența plastifianților diminuează de asemenea rezistența PCV față de acidul sulfuric (tabelul 37).

La temperaturi peste 40°C, acidul azotic concentrat peste 40% produce modificarea culorii probelor de PCV ca și creșterea lor în greutate (fig. 62).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 38

Rezistența în timp a policlorurii de vinil la acțiunea agenților chimici și a solicitărilor mecanice

Mediu	Concentrație, %	Solicitarea mecanică, N/mm²	Timpul pînă la cedare, ore
Apă		7	10^4
Acid acetic	10	8	10^3
Anilină		10	20
		5	20
		2	20
		0,7	20
Acid cromic	10	7	$2 \cdot 10^3$
		4	10^4
		2	$2 \cdot 10^4$
	30	7	10^3
		4	$3 \cdot 10^3$
		2	10^4
Acid clorhidric	20	7	10^4
		5	$4 \cdot 10^4$
	35	7	10^4
Acid azotic	5	8	10^3
		7	$4 \cdot 10^3$
	30	9	20
		6	100
Hidroxid de sodiu	5	9	60
	30	7	$2 \cdot 10^3$
		4	10^4
		2	$3 \cdot 10^4$
Acid sulfuric	98	7	$1,5 \cdot 10^3$
		4	$5 \cdot 10^3$
		2	$2 \cdot 10^4$
	90	7	$3 \cdot 10^3$
		4	$7 \cdot 10^3$
		2	10^4
	80	10	30
		8	$6 \cdot 10^3$
Ulei mineral		9	1
		6	40

Scanned with OKEN Scanner

Spre deosebire de acidul fosforic sau sulfuric, acidul azotic pătrunde între catenele polimerului, el producînd schimbarea fluorescenței de la albastru luminos la galben-brun în lumina UV, la lungimi de undă de 320—380 μm.

Viteza de pătrundere a acidului azotic în PCV depinde de tehnologia de polimerizare, de recepturile de stabilizare: prin PCV-suspensie acidul azotic pătrunde mai repede, în timp ce absorbția în PCV-emulsie este mai mare. Modificarea proprietăților mecanice este substanțială la PCV-suspensie și este funcție de adîncimea de pătrundere a acidului azotic (tabelul 39).

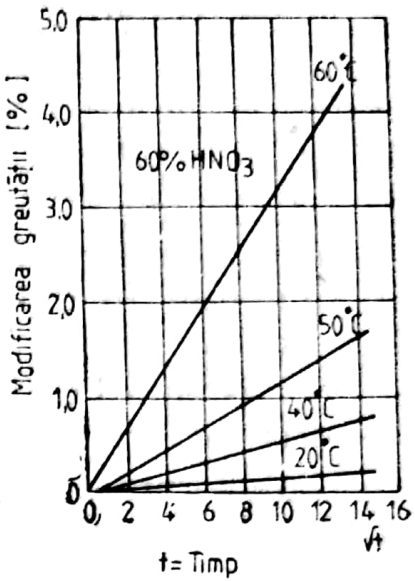


Fig. 62. **Modificarea greutății policlorurii de vinil în funcție de durata de acțiune a acidului azotic 60%.**

Tabelul 39

Modificarea greutății și a proprietăților mecanice ale policlorurii de vinil după 120 zile de influență a acidului azotic la 60°C

Concentrația acid azotic, %	Adîncimea de pătrundere, μm		Creșterea greutății, %		% din valorile inițiale ale rezistenței la tracțiune		% din valorile inițiale ale alungirii la tracțiune	
	E	S	E	S	E	S	E	S
40	226	638	1,8	0,6	93	72	103	27
45	336	806	20	0,7	95	34	114	18
50	369	850	2,9	1,3	92	18	114	13

Notații: E = PCV emulsie; S = PCV suspensie.

Acidul clorhidric diluat nu modifică proprietățile PCV dar acidul 35% la temperatura peste 60°C produce schimbarea culorii spre brun, la suprafață. Acidul clorhidric 10,25,35% la 20°C sau 40°C după 90 zile nu produce modificarea proprietăților mecanice ale polimerului. Acidul acetic

Scanned with OKEN Scanner

și cel glacial, acidul formic concentrați produc, chiar la temperatura camerei, gonflarea polimerului, o dată cu modificarea proprietăților mecanice.

Față de alcooli, PCV este total rezistentă (tabelul 37).

Rezistența PCV față de clor este limitată și este cu atît mai mică cu cît umiditatea gazului este mai mare; clorurarea polimerului fiind însoțită și de schimbarea proprietăților mecanice.

Rezistența PCV față de solvenți este dependentă de compoziția materialului polimeric, plastifianți, stabilizatori.

Policlorura de vinil este rezistentă la hidrocarburile alifatice, la apă, alcool etilic, alcool metilic, dar hidrocarburile aromate sau cele clorurate ca și acetona, ciclohexanona gonflează polimerul sau chiar îl dizolvă.

În tabelele 40 și 41 sînt trecute modificările suferite de probe de PCV rigidă imersate în hidrocarburi clorurate la 23°C și respectiv la temperatura de fierbere a solvenților. Probele inițiale care conțin 94% PCV + 4% stabilizatori + + 2% colorant, au dimensiunile de 50×40×2 mm.

Tabelul 40

Modificarea unor proprietăți fizice ale policlorurii de vinil rigide, după imersie la 23°C, în solvenți clorurați

Solvenți	Durata de imersie	Modificarea proprietăților %		
		Lungime	Volum	Greutate
1	2	3	4	5
Diclormetan CH_2Cl_2	4 min	+0,6	+31	+35
	16 min	+1,2	+44	+54
	A	+0,2	+12	+11
	3 luni A	Puternic solvit		
Triclormetan (Cloroform) $CHCl_3$	4 min	+0,2	+6	+15
	16 min	+0,4	+17	+19
	A	+0,2	+6	+6
	3 luni A	Puternic solvit		

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 40 (continuare)

1	2	3	4	5
Tetraclormetan (Tetraclorură de carbon) CCl_4	4 min	0	0	+0,02
	16 min	0	0	+0,03
	A	0	0	+0,02
	3 luni	0	+6	+2,4
	A	0	+3	+2,3
Dicloretan $ClCH_2CH_2Cl$	4 min	+0,2	+18	+20
	16 min	+0,6	+31	+29
	A	0	+6	+6
	3 luni	Puternic solvit		
	A			
1,1,1 - Tricloretan CH_3CCl_3	4 min	0	0	+0,4
	16 min	0	0	+0,8
	A	0	0	+0,3
	3 luni	+7	+63	+68*
	A	+2	+44	+44
Tricloretenă $ClCH=CCl_2$	4 min	0	0	+4
	16 min	0	+6	+6
	A	0	0	+2
	3 luni	+11	+59	+78*
	A	−1,5	+15	+23
Tetracloretenă $Cl_2C=CCl_2$	4 min	0	0	+0,04
	16 min	0	0	+0,04
	A	0	0	+0,02
	3 luni	+0,3	+15	+20
	A	+0,1	+15	+18
1,2 Diclorpropan $CH_2ClCHClCH_3$	4 min	0	+5	+8
	16 min	0	+12	+11
	A	0	+5	+3
	3 luni	Puternic solvit		
	A			

Notații: A = după 48 de ore uscare în aer; * = deformare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 41

Modificarea unor proprietăţi fizice ale policlorurii de vinil rigide, după imersie în solvenţi cloruraţi la temperaturile de fierbere ale acestora

Solventul la temperatura de fierbere	Durata de imersie	Modificarea proprietăţilor, %		
		Lungime	Volum	Greutate
Diclormetan $t_f = 40°C$	4 min	+1,4	+ 39	+ 43
	16 min	+0,8	+ 60	+ 55
	36 min	+5,0	+153	+151
	A	−6,0	+ 9	+ 15*
Triclormetan $t_f = 61°C$	4 min	+0,6	+ 25	+ 31
	16 min	+0,8	+ 38	+ 49
	36 min	+2,4	+ 87	+112
	A	+3,2	+ 27	+ 27*
Tetraclormetan $t_f = 77°C$	4 min	0	0	+1,9
	16 min	0	+ 5	+2,6
	36 min	+0,2	+ 5	+6,1
	A	−0,4	−0,6	+4,5
1,2 - Dicloretan $t_f = 83°C$	4 min	0	+ 30	+ 26
	16 min	+0,2	+ 31	+ 29
	36 min	Puternic solvit		
	A			
1,1,1 - Tricloretan $t_f = 74°C$	4 min	+0,2	+ 6	+8,5
	16 min	+0,4	+ 13	+ 13
	36 min	+0,6	+ 24	+ 28
	A	+0,2	+ 12	+ 12
Tricloretenă $t_f = 87°C$	4 min	−0,2	+ 18	+ 25
	16 min	+0,2	+ 30	+ 37
	36 min	+6,6	+ 74	+ 76
	A	+2,2	+ 36	+ 22*
Tetracloretenă $t_f = 121°C$	4 min	−1,4	+ 16	+ 15
	16 min	0	+ 21	+ 23
	36 min	−0,4	+ 50	+ 53
	A	−0,6	+ 44	+ 36*
1,2 - Diclorpropan $t_f = 96°C$	4 min	0	+ 21	+ 20
	16 min	−1,0	+ 33	+ 25
	36 min	−0,4	+ 8	+ 7
	A	−1,2	− 20	− 28*

Notaţii: A = după uscare 48 ore în aer;
* = deformare;

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 42 sînt trecute comparativ mofificările suferite de diverse materiale plastice la imersia în solvenţi cloruraţi.

Rezistenţele policlorurii de vinil rigide, plastifiate sau modificate cu polietilenă clorurată, la diverşi agenţi chimici sînt trecute în tabelul 21. De asemenea, în tabelul 21 sînt trecute şi rezistenţele chimice ale copolimerului clorură de vinil — clorură de viniliden.

Tabelul 42

Modificările proprietăţilor unor materiale plastice după imersie în solvenţi organici

Solvenţi	Policlorură de vinil rigidă	Policlorură de vinil rez. la şoc	Poliflorură de viniilden	Polietilenă î.d.	Polipropilenă
Imersie: 16 min la 23°C					
Diclormetan	—	—	+	+	+
Triclormetan	—	—	+	+	+
Tetraclormetan	+	+	+	+	+
1,2-Dicloretan	—	—	+	+	+
1,1,1-Tricloretan	+	0	+	+	+
Tricloretenă	0	—	+	+	+
Tetracloretenă	+	+	+	+	+
1,2-Diclorpropan	—	—	+	+	+
Imersie: 36 min la temperaturile de fierbere					
Diclormetan	—	—	+	0	0
Triclormetan	—	—	+	—	—
Tetraclormetan	0	—	+	—	—
1,2-Dicloretan	—	—	+	—	—
1,1,1-Tricloretan	—	—	+	—	—
Tricloretenă	—	—	+	—	—
Tetracloretenă	—	—	+	—	—
1,2-Diclorpropan	—	—	+	—	—

Notaţii: + modificări neesenţiale; 0 modificări moderate; — modificări însemnate.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.4. Polimerii stirenici

Polistirenul. Polistirenul este un polimer amorf nepolar, cu temperatura de vitrifiere în jur de 80°C, cu bune proprietăţi dielectrice dar cu stabilitate termică şi rezistenţă la şoc scăzute.

Polimerul de uz general se prelucrează uşor prin presare, extrudere dar mai ales prin injecţie, datorită capacităţii sale pronunţate de a curge.

Se utilizează în radiotehnică pentru fabricarea peliculelor pentru condensatoare de înaltă frecvenţă, izolatori, antene, dulii, carcase pentru bobine, diverse ambalaje pentru industria alimentară şi farmaceutică, bacuri pentru acumulatori, piese componente pentru frigidere, role pentru benzi de magnetofoane, jucării.

Polistirenul expandat este utilizat cu precădere în industria ambajalelor individuale sau colective sau ca strat izolator în realizarea construcţiilor sau instalaţiilor termo sau fonoizolante.

Îmbunătăţirea rezistenţei la şoc a polistirenului se obţine prin compoundarea acestuia în diverse proporţii cu cauciucul sintetic — polistirenul antişoc. Acest polimer se utilizează la fabricarea articolelor tehnice sau de uz casnic, supuse şocurilor.

Datorită caracterului său nepolar, polistirenul este rezistent la acţiunea apei, soluţiilor apoase de baze, acizi şi săruri. Este atacat de mediile puternic oxidante, halogeni, hidrocarburi alifatice şi aromate; pentanul, hexanul alcoolii superiori produc fisurarea polimerului.

Acidul sulfuric diluat, chiar după un timp îndelungat de acţiune, nu produce modificări structurale sau ale proprietăţilor mecanice; acidul concentrat produce modificări esenţiale, favorizînd fisurarea materialului chiar la temperatura camerei.

Acidul azotic pînă la 40% la temperatura camerei este aproape inofensiv polistirenului dar, cu creşterea temperaturii şi a concentraţiei, polimerul este distrus prin reacţii de oxidare şi nitrare.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrocarburile alifatice — (*n*-heptanul, hexanul, pentanul, *n*-octanul—alcoolii (alcoolul etilic, metilic, benzilic, propanoic) di și trietilenglicolul, eterii, lanolina, uleiul de in, acidul oelic difuzează în interiorul polimerului; acest fapt apare la microscop ca o graniță între două părți distincte ale polimerului: una gonflată și alta încă neatacată. Tocmai la această graniță, posibilitatea fisurării este maximă mai ales cînd apar și solicitări mecanice (tabelele 43 și 44).

Rezistența polistirenului la diverși agenți chimici este trecută în tabelul 21.

Copolimerul stiren-acrilonitril (SAN). Prin copolimerizarea stirenului cu acrilonitril se obține un polimer cu proprietăți superioare celor ale polistirenului, dar care este mai fragil, fapt ce limitează domeniile de utilizare.

Ca și polistirenul — copolimerul SAN este rezistent la apă, soluțiile apoase ale acizilor, bazelor și sărurilor neoxidante.

Permeabilitatea la vaporii de apă atinge valori de la 0 la 26 g/m², la o umiditate relativă de 85%.

Copolimerul este atacat mai ales la temperaturi mari de acizii concentrați sau de soluțiile concentrate alcaline.

În prezența unor solvenți ca metanolul, *n*-heptanul, izo-propanolul apar fisuri.

Tabelul 43

Deformarea critică a polistirenului sub acțiunea unor alcooli care produc fisurarea materialului

Alcoolul	Deformarea critică, %
Metanol	0,29
Etanol	0,27
1-Pentanol	0,21
Ciclohexanol	0,23
Alcool bezilic	0,13
Etilenglicol	0,36
Dietilenglicol	0,21
Trietilenglicol	0,27

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 44

Coeficienţii de difuzie în polistiren a benzenului şi a unor hidrocarburi halogenate

Substanţa care difuzează	Temperatura, °C	Coeficient de difuzie $D \cdot 10^{14}$, cm^2/s
Benzen	25	9,1
Iodură de metil	25	460
Iodură de metilen	25	69
Clorură de metilen	15	1 650
	25	1 950
	35	2 330
Bromură de metilen	25	250
Cloroform	25	58
	35	55
Bromoform	25	2,3
Dicloretan (CH_2Cl-CH_2Cl)	35	50
1-1 Dicloretan ($CHCl_2-CH_3$)	25	41
Tricloretilenă	25	28

În fig. 63, *a* se dau curbele rezistenţei la rupere a copolimerului sub acţiunea în timp a diverselor substanţe chimice, iar în tabelul 45 se dau modificările proprietăţilor mecanice după 30 zile de acţiune a unor agenţi chimici.

Rezistenţele la agenţii chimici sînt trecute în tabelul 21.

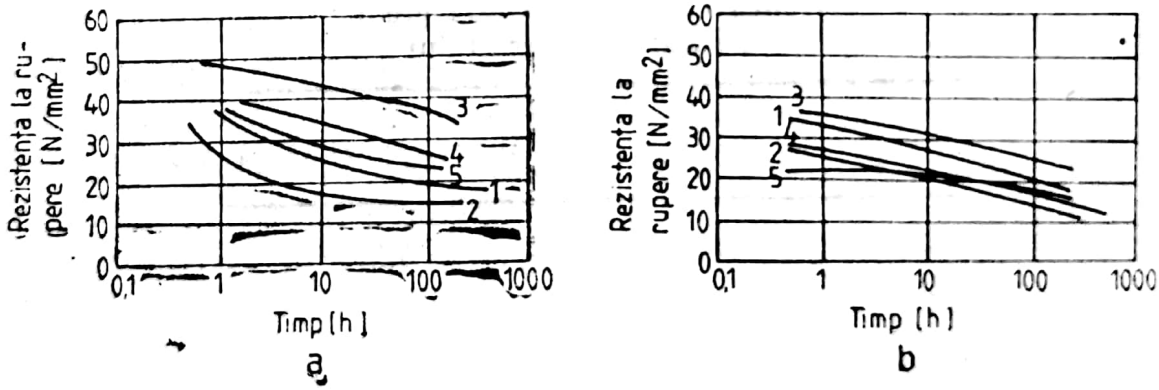


Fig. 63. Rezistenţa la rupere a copolimerului SAN (a) şi a copolimerului ABS (b) la acţiunea în timp a diverselor substanţe chimice:

1 — amestec 1 : 1 ulei de măsline — acid oleic, 20°C; *2* — amestec 1 : 1 ulei de măsline — acid oleic, 40°C; *3* — apă distilată la 20°C; *4* — apă distilată la 20°C; *5* — acid clorhidric 1 n la 40°C.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 45

Modificarea greutăţii şi rezistenţei la tracţiune a unor probe de SAN expuse timp de 30 zile acţiunii agenţilor chimici

Agenţii chimici	Concentraţia, %	% din valorile iniţiale ale			
		greutăţii		rezistenţei la tracţiune	
		25°C	65°C	25°C	65°C
Acid clorhidric	10	0,6	0,4	99,0	95,8
	37	1,7	3,0	104	113
Acid azotic	10	1,0	2,5	97	87,5
	25	2,3	4,4	68	60
	50	se descompune		se descompune	
Acid sulfuric	10	0,6	0,8	101	95
	50	0,2	0,6	96	90
	70	1,7	3,6	92,0	86
Acid fosforic		0,2	2,7	97	96
Alcool metilic	10	0,7	0,9	98	93
	100	40	>40	nu s-a măsurat	
Hidroxid de sodiu	10	0,5	1,0	97	94
	50	−0,5	0,6	92	90,2
Clorură de sodiu	10	0,8	0,3	101	91

Copolimerul acrilonitril-butadien-stiren (ABS). Proprietăţile mecanice şi chimice bune ale ABS lărgesc domeniul de utilizare al polistirenului, cu precădere la obţinerea de repere — prin termoformare sau injecţie — pentru industria constructoare de maşini, industria electrotehnică sau bunuri de consum.

Ca şi ceilalţi polimeri stirenici, copolimerul ABS este rezistent la apă, soluţii apoase ale sărurilor, acizilor, bazelor. Este atacat de mediile oxidante şi de unii solvenţi; rezistenţa la fisurare este mai mare decît a celorlalţi polimeri stirenici. Totuşi următoarele substanţe induc fisurarea materialului: *n*-heptan, *n*-hexan, *n*-octan; tetraclorură de carbon; uleiul de in, de porumb; acetatul de etil, de butil; soluţiile apoase de săpunuri; acizii acetic, formic, lactic, concentraţi; metanolul, etanolul, izopropanolul, *n*-butanolul, *n*-hexanolul, ciclohexanolul; metilizobutilcetona; etilenglicolul, glicerina.

Scanned with OKEN Scanner

Modificarea rezistenței la tracțiune a copolimerului ABS, sub acțiunea unor substanțe chimice, este arătată în fig. 63, *b* iar rezistența la acțiunea unor agenți chimici este trecută în tabelul 21.

3.3.5. Polimetacrilatul de metil

Fiind mai rezistent la șoc decît sticla obișnuită, polimetacrilatul de metil se utilizează la confecționarea paravanelor transparente de protecție, a ochelarilor de protecție, a geamurilor pentru vehicule — mai puțin pentru parbrize frontale, avînd o rezistență scăzută la zgîrieturi; de asemenea se folosește la confecționarea protezelor dentare.

Datorită prezenței grupelor esterice cu caracter hidrofil, rezistența chimică a acestui polimer este mult diminuată.

În stare de echilibru la 20°C polimetacrilatul de metil absoarbe între 1,6 și 2% apă, iar la acțiunea îndelungată, dimensiunile probelor cresc, în timp ce rezistența la tracțiune scade cu 15% (fig. 64). Acțiunea concomitentă a apei și a solicitărilor mecanice are ca rezultat fisurarea și chiar distrugerea prin mărirea casanței.

Polimetacrilatul de metil este rezistent la soluțiile apoase diluate ale acizilor slabi sau tari numai la temperaturi joase. La concentrații mari ale acidului, polimerul este atacat și chiar degradat.

Polimetacrilatul de metil este mai rezistent la alcooli decît sticla pe bază de siliciu, totuși este atacat de soluțiile concentrate ale bazelor tari.

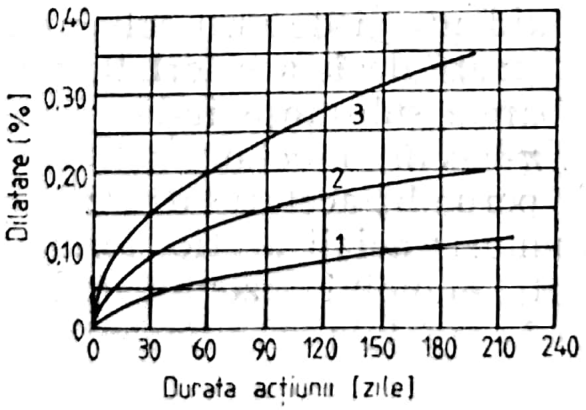


Fig. 64. Modificarea alungirii unor probe de polimetacrilat de metil sub influența umidității:

1 — umiditatea realativă 60%; *2* — umiditate relativă 80%; *3* — umiditate relativă 100%.

Substanţe care favorizează fisurarea polimerului: metanolul, etanolul, izopropanolul, izobutanolul, glicerina, acizii graşi, acetona, benzenul, toluenul, *n*-heptanul, terebentina, tetraclorura de carbon, cloroform, freon, dimetilanilină, ciclohexanonă, metilmetacrilat, hidroxid de sodiu 20%, acid clorhidric 20%, acid formic 85%. În acetonă, acetat de etil, de butil, benzen, tricrezilfosfat, polimerul se dizolvă.

În tabelul 21 sînt trecute rezistenţele chimice şi faţă de alte substanţe chimice.

3.3.6. Policarbonaţii

Datorită stabilităţii termice ridicate, rezistenţei la rupere bună, rezistenţei la şoc superioară multor polimeri, transparenţei, stabilităţii dimensionale, policarbonaţii se folosesc ca *tehnopolimeri* în industria de aparataj optic, la confecţionarea corpurilor de iluminat, în industria electronică şi electrotehnică, ca înlocuitor de metale în construcţii de maşini, la confecţionarea de aparatură medicală.

Rezistenţa chimică a policarbonaţilor la agenţi chimici este relativ bună (tabelul 46). Ei sînt foarte rezistenţi la temperatura camerei, la apă, la soluţii apoase ale acizilor anorganici, acizi diluaţi, hidrocarburi alifatice şi cicloalifatice. Sînt degradaţi de acizii tari, baze şi unii solvenţi.

La temperatura camerei, la starea de echilibru, policarbonaţii absorb 0,35% apă, dar nu-şi modifică în timp aspectul, proprietăţile electrice sau mecanice. La umiditate şi temperaturi mai mari, în timp, se produce fisurarea şi chiar degradarea polimerului. Policarbonaţii sînt rezistenţi faţă de acizii organici dar hidrolizează în baze, amoniac sau amine organice.

Faţă de mediile oxidante, policarbonaţii sînt relativ rezistenţi în soluţie de permanganat de potasiu, bicromat de sodiu sau apă oxigenată 30%. Sînt foarte rezistenţi la hidrocarburile alifatice, uleiurile minerale. Sînt atacaţi de cetone, aldehide, hidrocarburi aromate şi clorurate, iar unele substanţe produc fisurarea: *n*-heptanul, hexanul, benzina,

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 46

Rezistența la agenții chimici a policarbonaților

Substanța chimică	Rezistența
1	2
Acetaldehidă	NR
Acetonă	NR
Acid acetic 20%	FR
Acid acetic 100%	NR
Acid azotic 20%	FR
Acid azotic 65%	NR
Acid benzoic	NR
Acid clorhidric 20%	FR
Acid clorhidric 36%	MR
Acid cromic 20%	FR
Acid lactic 20%	FR
Acid oleic	FR
Acid oxalic	FR
Acid sulfuric 50%	FR
Acid sulfuric 96%	NR
Acid benzilic	NR
Alcool butilic	FR
Alcool etilic	FR
Alcool metilic	NR
Benzen	NR
Benzină	FR
Bor (gaz)	NR
Cacao	FR
Ciclohexan	FR
Ciclohexanol	MR
Clorbenzen	NR
Cloroform	NR
Clorură de etilen	NR
Clorură de metilen	NR
Crezol	NR
Decalină	FR
Dioxan	NR
Dimetilformamidă	NR
Etilenamină	NR
Etilenclorhidrină	NR
Eter de petrol	FR
Fenol	NR
Glicerină	FR
Glicol	FR
Hidroxid de amoniu 10%	NR
Hidroxid de amoniu 5%	NR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 46 (continuare)

1	2
Hidroxid de calciu	MR
Lapte	FR
Nitrat de amoniu, sodiu	FR
Nitrobenzen	NR
Pentan	FR
Permanganat de potasiu	FR
Piridină	NR
Propanol	FR
Sulfat de amoniu, sodiu	FR
Terebentină	FR
Ulei mineral	FR
Ulei de in	FR
Ulei de parafină	FR
Ulei de măsline	FR

Notații: FR — foarte rezistent; MR — mediu rezistent; NR — nerezistent.

hidrocarburile aromate, metanolul, etanolul, butanolul, glicolul, glicerina, tetraclorura de carbon, acetona, terebentina.

3.3.7. Poliuretanii

Structurile și proprietățile variate ale poliuretanilor, datorită raporturilor și naturii diferite a reactanților, fac ca acești polimeri să-și găsească aplicații în domenii foarte largi: lacuri, vopsele, elastomeri, spume rigide folosite ca elemente de etanșare sau izolare, spume flexibile folosite în industria de automobile sau a mobilei.

Datorită proprietăților grupării $-N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}O-$, poliuretanii ca și poliamidele sînt susceptibile atacului acizilor și bazelor, dar sînt rezistenți la apă, soluțiile sărurilor anorganice neoxidante.

Rezistența față de solvenți variază cu compoziția polimerilor, poliuretanii reticulați fiind mai rezistenți decît cei cu structură liniară. Rezistențele chimice ale poliuretanilor rigizi și elastomeri sînt date în tabelul 47.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 47

Rezistența la agenți chimici a poliuretanilor

Substanțe chimice	PU rigizi	PU flexibili
1	2	3
Acetaldehidă		FR
Acetat de Al, Ca, Na		FR
Acetilenă		FR
Acetonă	NR	MR
Acid acetilsalicilic		FR
Acid adipic		FR
Acid *o*-, *p*-aminobenzoic		FR
Acid azotic 5%	NR	
Acid benzoic		FR
Acid clorhidric 10%	NR	MR—NR
Acid cromic 10%	NR	
Acid fosforic 5%	FR	
Acid fosforic 50%	NR	
Acid lactic		MR
Acid maleic		FR
Acid sulfuric 3%	FR	
Acid sulfuric conc.	NR	
Alcool etilic		FR
Alcool metilic		FR
Anilină	NR	
Benzen	MR	MR
Benzină	FR	FR
Benzonat de Ca, Na		FR
Carbonat de amoniu, bariu		FR
Ciclohexanonă		NR
Clor gazos	NR	
Clorbenzen	MR	
Clorură de benzil		NR
Cloretilbenzen		NR
Clorură de metilen		NR
Clorură de vinil		NR
Crezol	NR	
Dibutilftalat	FR—MR	
Dimetilformamidă	NR	
Fluorură de calciu, sodiu		FR
Formaldehidă 30%	FR	
Formiat de amoniu		FR
Fosgen		NR
Fosfat de amoniu		FR
Glicerină		FR
Glicol		FR
Heptan		FR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 47 (continuare)

1	2	3
Hidroxid de amoniu 10%	FR	
Hidroxid de calciu		FR
Hidroxid de sodiu, sol.5%	MR	
Melasă		FR
Mentol		FR
Nitrat de amoniu, sodiu		FR
Nitobenzen	MR	NR
Oleat de sodiu		FR
Sulfat de amoniu, sodiu		FR
Sulfit de amoniu, sodiu		FR
Tartrat de sodiu		FR
Terebentină	MR	
Tricloretilenă	MR	
Tricrezilfosfat		NR
Ulei mineral	FR	

Notații: FR — foarte rezistent; MR — mediu rezistent; NR — nerezistent.

3.3.8. Poliamide

Poliamidele se utilizează în cele mai diverse domenii: ca fibre pentru industria textilă sau pentru obținerea cordului pentru anvelope; ca materiale plastice la obținerea de roți dințate, mecanisme fine și carcase pentru aparatură electrotehnică, piese pentru mașini textile și mașini agricole, elice pentru nave, aparatură medicală. Fiind inerte la agenți chimici corosivi, avînd o rezistență mecanică excelentă, piesele din poliamide au o durată de exploatare mai mare decît cele metalice.

Dacă în poliamida topită se adaugă pulbere de grafit sau sulfură de molibden, se îmbunătățesc considerabil proprietățile de antifricțiune care sînt orcium foarte bune. În acest caz poliamidele se utilizează la confecționarea de lagăre de alunecare cu autoungere.

Poliamidele absorb apa, din cauza legăturii polare —CO— — NH — ; cu creșterea numărului de grupe — CH_2 — din catena polimerului cantitatea de apă absorbită scade. Poli-

Scanned with OKEN Scanner

amida 6 la 20°C, în stare de echilibru absoarbe mai mult de 10% apă. Cantitatea de apă absorbită scade prin folosirea diverselor umpluturi: cu 20% azbest, cantitatea de apă scade cu 17%, cu 30% fibre de sticlă, cantitatea de apă absorbită scade cu 35%.

La temperatura camerei policaprolactama imersată în apă își îmbunătățește proprietățile mecanice proporțional cu cantitatea de apă absorbită, atingîndu-se proprietățile, optime la 3% apă. La temperaturi mai mari și în timp îndelungat, sub influența apei, proprietățile mecanice se modifică: rezistența la șoc și alungirea se îmbunătățesc, pe cînd rezistența la tracțiune și la încovoiere se micșorează.

În poliamidă o dată cu apa pătrund și ionii sărurilor anorganice din soluțiile apoase, cu mențiunea că ionii au viteza de pătrundere mai mică.

Rezistența poliamidelor la acizi este mică. Soluțiile diluate ale unor acizi anorganici slabi, la temperatura camerei sau la temperaturi mai puțin ridicate atacă polimerul într-o mică măsură, pe cînd soluțiile diluate ale acizilor tari duc la distrugerea prin hidroliză sau chiar la dizolvare. Adîncimea de pătrundere a acidului în polimer depinde de timp (fig. 65).

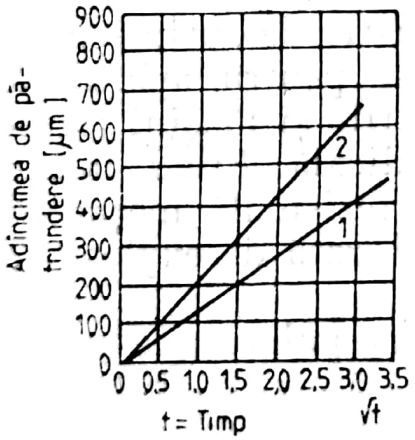


Fig. 65. Adîncimea de pătrundere, în timp, a acidului clorhidric 0,2 n în poliamide la 38°C:

1 — poliamidă uscată; *2* — poliamidă imersată în apă pînă la atingerea stării de echilibru

Din tabelul 48 se vede că PA 6 hidrolizează mai ușor decît PA 6.6 sau PA 6.10. În tabelul 49 sînt dați coeficienții de difuzie ai unor substanțe chimice; viteza și desfășurarea hidrolizei poliamidelor sub influența acizilor este dependentă de numărul grupelor $—CH_2—$ din catenă.

Viteza de difuzie și de hidroliză heterogenă a poliamidelor este dependentă de compoziția polimerului, de concentrația și temperatura mediului, de gradul de cristalinitate și de raportul $—CH_2/CONH—$.

Tabelul 48

Hidroliza unor poliamide în soluție de 26% HCl, la 130°C

Tipul de PA	Gradul de hidroliză %, după				
	2	4	6	8	12 ore
PA 6	91,95	95,4	96,8	96,8	97,8
PA 6,6	69,9	79,7	86,7	96,1	97,2
PA 6,10	—	58,5	60,1	85,9	86,6

Tabelul 49

Difuzia acizilor și bazelor în policaprolactamă la 25°C

Acizi, baze (conc. *ln*)	Coeficientul de difuzie, $D \cdot 10^{18}$, cm^2/s
Acid acetic	1,409
Acid azotic	1,981
Acid bromhidric	1,530
Acid citric	0,132
Acid clorhidric	1,954
Acid formic	2,416
Acid fosforic	0,386
Acid sulfuric	1,865
Hidroxid de sodiu	0,011

Viteza de hidroliză a policaprolactamei crește cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen, la început încet și de la $pH = 3,5$ mai repede.

La creșteri mai mari ale gradului de hidroliză, se ajunge la rigiditate, la fisurări și la schimbarea aspectului suprafeței materialului.

Poliamidele sînt relativ rezistente la alcalii, acestea duc la scindări ale legăturilor amidice mai ales la temperaturi și concentrații mai mari dar viteza penetrației și viteza hidrolizei sînt foarte mici.

Poliamidele cu grupele lor amidice polare sînt foarte rezistente la substanțele organice nepolare, în special la hidrocarburile alifatice nepolare. Hidrocarburile aromate gonflează și dizolvă polimerul.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența față de aceste substanțe scade cu creșterea numărului de grupe —CH_2—. Aldehidele gonflează puternic poliamidele; cetonele și esterii le gonflează puțin (tabelul 50).

Rezistența față de hidrocarburile clorurate este dependentă de compoziția acestora; clorura de metilen și cloroformul duc la toate tipurile de poliamide la gonflări puternice, tetraclorura de carbon produc gonflări mai puțin

Tabelul 50

Modificarea greutății unor probe de poliamide sub acțiunea agenților chimici, la temperatura camerei, în stare de echilibru (%)

Agenți chimici	PA 6	PA 6,6	PA 6,10	PA 11
Acetaldehidă	16	14	16	
Acetat de metil	3	2	5	5,5
Acetonă	4	2	5	4,5
Alcool benzilic	55	38	40	
Alcool etilic	17	12	13	10,5
Alcool *n*-butilic	16	9	17	
Alcool metilic	19	14	16	9,5
Alcool *n*-propilic	18	12	17	
Benzaldehidă	26	10	35	
Benzen	1	1	4	7,5
Benzină	1	1	1	1
Ciclohexan	1	1	1	1
Cloroform	34	27	40	33
Clorură de metilen	20	16	24	19
Glicerină	3	2	2	
Glicol	13	10	4	
Tetracloretilenă	2	2	3	11
Tetraclorură de carbon	4	2	3	4,5
Toluen	1	1	3	6,8
Tricloretilenă	5	4	20	

Scanned with OKEN Scanner

însemnate. Aceste diferenţe sînt legate de dipolmomentele existente în moleculele solvenţilor.

Unele substanţe organice fisurează uşor poliamidele, mai ales poliamidele cu umiditate mică (tabelul 51).

Rezistenţa poliamidelor la agenţii chimici este dată în tabelul 52.

Tabelul 51

Fisurarea poliamidelor în diverşi solvenţi

Solvenţi	Comportarea poliamidelor
Benzină	Polimerul uscat se fisurează în cîteva sec.
Benzen	Polimerul uscat se fisurează în cîteva sec.
Ciclohexan	Polimerul uscat se fisurează în cîteva sec.
Clorură de metilen	Polimerul uscat se fisurează în cîteva sec.
	Polimerul umed nu se fisurează
Tetraclorură de carbon	Polimerul uscat se fisurează imediat
	Polimerul umed se fisurează după o lună
Tricloretilenă	Polimerul uscat se fisurează imediat
	Polimerul umed se fisurează după o lună
Acetonă	Polimerul uscat se fisurează imediat
	Polimerul umed nu se fisurează
Acetat de etil	Polimerul uscat se fisurează în cîteva sec.
	Polimerul umed nu se fisurează
Tetrahidrofuran	Polimerul uscat se fisurează în cîteva sec.
	Polimerul umed nu se fisurează
Metanol	Polimerul uscat se fisurează în cîteva sec.
	Polimerul umed nu se fisurează
Etanol	Polimerul uscat se fisurează după cîteva sec.
	Polimerul umed nu se fisurează
Glicol	Polimerul uscat se fisurează după 48 ore
	Polimerul umed nu se fisurează

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 52

Rezistența la agenți chimici a poliamidelor

Substanțe chimice	PA 6	PA 6,6	PA 6,10	PA 11	PA 12
Acetaldehida 40%	20 MR	20 MR	20 MR	20 FR	—
Acetaldehida 100%	20 NR	20 NR	20 NR	—	—
Acetat de butil	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Acetat de etil	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Acetil acetonă	20 FR	—	—	—	—
Acetofenonă	20 NR	20 NR			
Acetonă	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Acid acetic 10%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid acetilsalicilic	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Acid benzoic	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 FR
Acid boric	20 NR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Acid bromhidric 40%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid citric	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Acid cloracetic	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid cloric 20%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid clorhidric 10%	20 NR				
Acid clorhidric 37%	20 NR				
Acid clorsulfonic 50%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid cromic 30%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid formic 50%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid fosforic	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid glicolic	20 NR	20 NR	20 NR		
Acid lactic 10%	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Acid lactic 100%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Acid oxalic 10%	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Acid salicilic	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Acid sulfuric 40%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Alcool alilic 100%	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 FR
Alcool butilic	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Alcool etilic 96%	20 MR	20 MR	20 MR	20 FR	20 FR
Alcool metilic 100%	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Anilină 100%	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Amoniac gaz					60 FR
Apă de brom	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Benzaldehidă 100%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Benzen	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Benzină fără aromate	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Brom gazos, lichid	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Bromoform 100%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Bromuri de K, Na	20 MR	20 MR	20 FR	20 FR	20 FR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 52 (continuare)

Substanța chimică	PA 6	PA 6,6	PA 6,10	PA 11	PA 12
Ciclohexan	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Ciclohexanol	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Ciclohexanonă					20 FR
Clorfenol	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Cloroform	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Clortoluen	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Clorură de etilenă	20 MR	20 FR	20 FR	20 MR	20 NR
Clorură de metilen	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Cromat de K, Na 50%	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	
Dietileter	20 MR	20 MR	20 MR		20 MR
Dioctilftalat	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Dioxan	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Dioxid de sulf	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Fenol 90%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Fluor	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Formaldehidă 50%	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Fosgen gaz	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Glicerină	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Glicol	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	60 FR
Heptan	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Hidroxid de amoniu 10%	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	60 FR
Hidroxid de Al, Ca	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Hidroxid de K, Na 50%	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	60 FR
Iod (sol. alcoolică)	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Ioduri K, Na	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Lapte	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Nitrat de K, NH_4	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	60 FR
Nitrobenzen	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR	20 MR
Parafină	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Permanganat de K, 10%	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR	20 NR
Persulfat de NH_4, K	20 NR	20 NR			
Petrol	40 FR	40 FR	40 FR	40 FR	60 FR
Pirocatehină	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Sulfat de NH_4, Na	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	
Tetrahidrofuran	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 MR
Toluen	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR
Tricloretilenă	20 MR	20 MR	20 NR	20 NR	20 NR
Xilen	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR	20 FR

Notații: Cifrele reprezintă temperaturile de încercare; FR — foarte rezistent; MR — mediu rezistent; NR — nerezistent.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.9. Rășinile epoxidice

Rășinile epoxidice sînt compuși macromoleculari cu bune proprietăți mecanice, termice și dielectrice. Pe această bază se întrebuințează în primul rînd ca lacuri sau ca materiale de impregnare cu funcții electroizolante în industria electrotehnică.

Rășinile epoxidice sînt folosite la turnare sau laminare pentru a forma articole armate cu fibre de sticlă, avînd proprietăți superioare față de alte materiale armate tot cu fibre de sticlă.

Se mai folosesc ca adezivi, peliculă pentru industria alimentară.

Rășinile epoxidice au o bună rezistență chimică (tabelul 21), aceasta depinzînd de modul de reticulare — întărire a rășinii, de calitatea și cantitatea agenților întăritori.

Influența apei la temperaturi pînă la 40°C și chiar după un timp îndelungat nu duce la schimbarea aspectului suprafeței sau la modificarea proprietăților mecanice. Cantitatea de apă absorbită la starea de echilibru variază între 2,7—2,2% în funcție de compoziția rășinilor. Rășina întărită la cald absoarbe mai puțină apă decît cea întărită la temperatura camerei.

Rășinile epoxidice sînt rezistente față de majoritatea sărurilor anorganice și a soluțiilor lor, ca și la cele oxidante, ca: soluție de permanganat de potasiu 6% la 60°C sau soluție de bicromat de sodiu sau potasiu 60%. Cu creșterea concentrației soluțiilor anorganice neoxidante scad efectele negative care apar sub influența apei.

Sărurile anorganice și soluțiile lor modifică puțin proprietățile mecanice ale rășinilor, chiar la temperaturi ridicate sau timpi îndelungați de acțiune.

Acizii difuzează ușor în rășinile întărite și nu se poate exclude posibilitatea unor reacții între rășini și acizi, mai ales la utilizarea unor întăritori pe bază de amine și poliamide. Rășinile epoxidice nu se pot utiliza ca pelicule protectoare ale metalelor ce lucrează în medii acide.

Acidul sulfuric pătrunde cu ușurință în rășinile epoxidice care sînt întărite cu amine sau poliamide. Adîncimea

Scanned with OKEN Scanner

de pătrundere depinde de timp, iar viteza de pătrundere crește cu creșterea concentrației acidului și ajunge la un maximum la 20% după care scade din nou. Energia de activare mare a procesului de penetrație indică faptul că între acid și rășină au loc reacții chimice, probabil cu grupele —NH— și —NH_2 + care se întîlnesc la rășinile întărite cu amine sau poliamide. Acțiunea acidului sulfuric asupra rășinilor epoxidice duce la modificarea proprietăților mecanice: rezistența la încovoiere a rășinilor întărite cu trietilentetramină la rece sau cu poliamide modificate scade după 30 zile de acțiune a acidului sulfuric 25%, la 50°C, la jumătate din valoarea inițială.

Viteza de pătrundere a acidului fosforic în rășina epoxidică crește cu creșterea concentrației acidului și ajunge la max. la 40%, după care scade indiferent de creșterea concentrației; viteza crește de asemenea și cu creșterea temperaturii. Acidul clorhidic pătrunde mai ușor în polimer decît ceilalți doi acizi. Viteza de pătrundere crește cu creșterea concentrției acidului și cu creșterea temperaturii de lucru. Rășinile epoxidice întărite la rece cu amine, sub influența acidului clorhidric, își modifică dimensiunile și chiar proprietățile mecanice. După 60 zile de imersie la 55°C în HCl 25%, volumul crește cu circa 5%, iar rezistența la încovoiere scade cu 30—36%.

Acidul formic și acidul acetic duc la gonflarea rășinii epoxidice mai ales la temperaturi ridicate și deci și la modificarea proprietăților mecanice. Pe baza rezultatelor experimentale, rășinile epoxidice se pot întrebuința în mediu de acizi organici numai la temperatura camerei.

Rășinile epoxidice sînt foarte rezistente la acțiunea bazelor, proprietățile mecanice schimbîndu-se foarte puțin. După 60 zile de acțiune a hidroxidului de sodiu 50% la 55°C, greutatea probelor de rășină întărită cu amine și poliamide a crescut cu 0,1—0,2%, iar rezistența la încovoiere crește cu 11—12%.

Rășinile epoxidice sînt rezistente la hidrocarburi și alcooli alifatici; cetonele și esterii au influență negativă mai ales la temperaturi înalte. În hidrocarburile clorurate, gonflarea este mai mare sau mai mică, în funcție de compoziția rășinii.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.10. Poliesterii

Proprietăţile fizico-chimice ale poliesterilor depind de compoziţia lor; poliesterii liniari alifatici au puncte de topire scăzute şi se deosebesc total de poliesterii ce conţin nuclee aromatice. Domeniile lor de utilizare sînt de asemenea foarte variate.

Polietilentereftalatul este principalul polimer folosit la obţinerea fibrelor tip lînă sau bumbac; el se mai utilizează la fabricarea foliilor şi filmelor de uz electrotehnic şi pentru ambalaje, la confecţionarea de plăci, garnituri sau ţevi speciale.

Rezistenţa polietilentereftalatului la agenţii chimici este dată în tabelul 53.

Răşinile alchidice, o altă clasă de poliesteri se întrebuinţează sub formă de lacuri cu întărirea la cuptor pentru protecţia anticorosivă a metalelor, ele fiind dure, rezistente la abraziune şi la acţiunea multor substanţe chimice.

Poliesterii nesaturaţi se folosesc la finisarea mobilei, caroseriilor de autoturisme, la fabricarea de scaune, geamantane, instrumente de pescuit, plăci ondulate, izolări electrice, elemente de construcţii, baraci.

Poliesterii armaţi cu fibre de sticlă lărgesc domeniile de utilizare ale poliesterilor; se utilizează la obţinerea de piese prin laminare sau turnare.

Poliesterii pe bază de acid izoftalic au proprietăţi mecanice mai bune, mai ales la temperaturi ridicate, adeziune bună la metale şi sticlă ca şi o rezistenţă la agenţi chimici mai bună decît poliesterii pe bază de acid ftalic. Poliesterii pe bază de acid tereftalic sînt mai rezistenţi la razele solare. La alcalii sînt mai rezistenţi poliesterii pe bază de bisfenol. Poliesterii pe bază de vinil esteri au rezistenţă chimică foarte mare, proprietăţi mecanice bune şi o prelucrabilitate bună.

Prezenţa grupei esterice în macromolecula polimerului justifică scindările hidrolitice ale poliesterilor armaţi cu fibre de sticlă, în medii alcaline. Datorită caracterului polar al grupelor esterice, poliesterii sînt rezistenţi la hidrocarburile nepolare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 53

Rezistența chimică a polietilentereftalatului

Substanța chimică	Rezistența	Substanța chimică	Rezistența
Acetanilidă	FR	Anilină	NR
Acetat de Al, Pb	FR	Benzaldehidă	NR
Acetat de butil	NR	Benzen	MR
Acetat de etil	NR	Benzină	FR
Acetilenă	FR	Benzoat de Na	FR
Acetonă	NR	Brom	NR
Acid acetilsalicilic	FR	Bromură de NH_4, Na	FR
Acid adipic	FR	Bromură de etilen	MR
Acid aminobenzoic	FR	Butil eter	NR
Acid azotic 20%	FR	Butirat de etil	FR
Acid azotic 40%	NR	Carbonat de NH_4, K	FR
Acid benzoic	FR	Clorură de benzil	NR
Acid boric	FR	Clorură de NH_4, K	FR
Acid butiric	MR	Clorură de metilen	NR
Acid cianhidric	FR	Dioxid de carbon	FR
Acid clorhidric 20%	FR	Etil eter	NR
Acid hidroxisuccinic	FR	Furfurol	NR
Acid lactic	FR	Hidroxid de calciu	FR
Acid maleic	FR	Hidroxid K, Na	NR
Alcool benzilic	NR	Metiletilcetonă	NR
Alcool etilic	MR	Sulfat de Ba	FR
Alcool metilic	FR	Sulfit de Ba	MR
Amoniac	MR-NR	Trioxid de arseniu	FR

Notații: FR — foarte rezistent; MR — rezistență medie; NR — nerezistent.

Nucleul aromatic din macromolecula poliesterului mărește rezistența acestuia la apă și temperaturi înalte.

Compoziția sticlei și țesăturilor din sticlă folosite pentru armare influențează de asemenea rezistența la apă și la mediile hidrolitice, de aceea se recomandă utilizarea sticlei pe bază de borosilicat.

Difuzarea mediilor agresive în poliesteri este mai lentă decît în fibrele de sticlă, mediile agresive pătrund de-a lungul fibrelor deranjînd adeziunea dintre rășină și poliesteri, fapt care duce la înrăutățirea proprietăților mecanice ale laminatelor. Pentru îmbunătățirea aderenței între rășini

Scanned with OKEN Scanner

și fibrele de sticlă acestea se tratează cu diferite substanțe, dintre care cele mai bune sînt cele pe bază de siliconi.

Rezistența la tracțiune a poliesterilor armați cu fibre de sticlă sub influența acidului sulfuric 15% după un an, la 20°C, a scăzut cu 60%, pe cînd în cazul unui laminat cu strat protector scăderea era numai de 20%. La 80°C laminatul fără strat protector a fost în 4 luni distrus pe cînd cel cu strat protector a pierdut doar jumătate din rezistența inițială la tracțiune.

Absorbția de apă la 20°C este de 0,5—2,5%, în funcție de compoziția rășinii și a fibrelor de sticlă, la influență îndelungată a apei la 20°C nu se modifică proprietățile mecanice.

Rășinile pe bază de acid ftalic sau izoftalic se hidrolizează la apă caldă (la 60°C) și viteza hidrolizei crește cu creșterea temperaturii; la 100°C poliesterii își modifică greutatea și chiar încep să se degradeze. Distrugerea hidrolitică duce la schimbări profunde ale proprietăților mecanice.

Schimbările proprietăților mecanice ale poliesterilor armați cu fibre de sticlă sînt mai mici în soluțiile apoase ale sărurilor anorganice neoxidate decît în apă. După 30 zile, sub influența sulfatului de sodiu 5% la 25°C, rezistența la încovoiere scade la poliesterii pe bază de acid ftalic, cu 9%, iar în soluție de sulfat de sodiu 30% rămîne neschimbată, în timp ce în apă, în aceleași condiții, rezistența la încovoiere scade cu 13%.

Poliesterii armați cu fibră de sticlă sînt în general foarte rezistenți la acțiunea acizilor anorganici neoxidanți; cei mai rezistenți sînt poliesterii pe bază de vinil ester.

Mediile alcaline hidrolizează poliesterii. Proprietățile mecanice ale rășinilor pe bază de acid ftalic și izoftalic se modifică în scurt timp; după cîteva luni, la temperatura camerei, se distrug în soluție de hidroxid de sodiu sau potasiu 10%.

Datorită caracterului lor polar, poliesterii sînt foarte rezistenți la hidrocarburile alifatice, ca de exemplu: heptan, benzină, petrol, eteri dar sînt atacați de solvenții polari și de reactanții organici polari ca: esteri, cetone, hidrocarburi clorurate.

Rezistența poliesterilor armați cu fibre de sticlă, la diverși agenți chimici, este dată în tabelul 54.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 54

Rezistența la agenți chimici a poliesterilor armați cu fibre de sticlă

Substanța chimică	Poliesteri pe bază de			
	Ftalat	Izoftalat	Bisfenol	Ester vinilic
1	2	3	4	5
Acetaldehidă	NR	NR	NR	NR
Acetat de amil	NR	NR	NR	25
Acetat de butil	NR	NR	20	NR
Acetat de etil	NR	NR	NR	NR
Acetat de metil	NR	NR	NR	NR
Acetat de vinil	NR	NR	NR	NR
Acetonă	NR	NR	NR	NR
Acid acetic 10%	25	60	100	99
Acid acetic 50%	NR	25	60	80
Acid acetic 100%	NR	NR	NR	
Acid acrilic 25%			25	38
Acid acrilic 100%	NR	NR	NR	NR
Acid adipic	25	25	25	25
Acid azotic 5%	25	25	60	65
Acid azotic 10%	NR	NR	50	50
Acid azotic 25%	NR	NR	25	50
Acid azotic 40%	NR	NR	25	
Acid benzensulfonic			90	99
Acid benzoic				99
Acid, benzoic, sol. saturată	60	60	80	99
Acid boric, sol. saturată	60	60	80	99
Acid bromhidric, gaz	25	25		82
Acid bromhidric, sol 48%	25	25	60	65
Acid butiric, sol 50%		40	93	99
Acid butiric 100%			25	25
Acid citric	60	60	90	99
Acid cloracetic 50%	NR	NR	25	25
Acid cloric 10%	NR	NR	NR	80
Acid clorhidric 20%	25	40	70	90
Acid clorhidric 36%				
Acid cromic 10%	NR	NR	25	65
Acid cromic 20%	NR	NR	NR	65
Acid cromic 40%	NR	NR	NR	NR
Acid dicloracetic	20			99
Acid fenosulfonic	100			25
Acid fluorhidric	20			
Acid formic 10%	25	60	66	82
Acid formic 50%	NR	40	25	38
Acid formic 85%	NR	NR		38
Acid fosforic 85%	60	60	99	99

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 54 (continuare)

1	2	3	4	5
Acid glicolic 70%	25	40	40	40
Acid hidroxisuccinic 10%	25	25	60	70
Acid iodhidric 20%	NR	NR	25	60
Acid lactic 10%	25	60	90	99
Acid lactic 80%	25	25	90	99
Acid maleic		60	90	99
Acid oleic	60	60	100	100
Acid oxalic, sol. saturată	25	25	100	99
Acid percloric 20%	NR	NR	NR	80
Acid propionic 50%	NR	NR	25	82
Acid propionic 100%	NR	NR	NR	
Acid stearic	60	60	90	100
Acid sulfuric pînă la 25%	60	80	100	99
Acid sulfuric 50%	25	40	100	99
Acid sulfuric 70%	NR	40	60	82
Acid sulfuric 80%	NR	NR		38
Acid sulfuric peste 80%	NR	NR		38
Acid tricloracetic 50%		25	100	99
Acrilonitril	NR	NR	NR	NR
Alcool amilic	25	25	25	50
Alcool benzilic	NR	NR	NR	NR
Alcool etilic 99%	25	25	25	25
Alcool furfurilic	NR	NR	NR	
Alcool metilic	NR	25	25	
Anhidrida acidului acetic	NR	NR	25	30
Anilină	NR	NR	NR	NR
Amoniac, gaz uscat	NR	NR	NR	25
Apă	40	50	70	70
Apă de brom, sol. saturată	NR	NR	25	25
Apă de clor, sol. saturată		25	60	100
Apă oxigenată 5%		50	65	65
Benzaldehidă	NR	NR	NR	NR
Benzen	NR	NR	NR	NR
Benzină	60	60	60	80
Bioxid de sulf, gaz uscat		50	100	99
Borax, sol. saturată	25	25	25	100
Brom	NR	NR	NR	38
Butadienă	NR	NR		
Butanol	25	25	25	50
Butilenglicol	25	60	70	70
Carbonat de sodiu 10%	25	40	82	65
Carbonat de sodiu 25%	25	25	82	82
Carbonat de sodiu 35%			82	82
Ciclohexan	NR	NR	NR	50
Ciclohexanonă	25	25	25	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 54 (continuare)

1	2	3	4	5
Clor	25	25	60	99
Clorbenzen	NR	NR	NR	NR
Clorfenol	NR	NR	NR	NR
Cloroform	NR	NR	NR	NR
Clorură de acetil	NR	NR	NR	NR
Clorură de alil	NR	NR	NR	27
Clorură de aluminiu	25	60	90	99
Clorură de amoniu	60	60	90	100
Clorură de benzoil	NR	NR	NR	NR
Clorură de benzil	NR	NR	NR	NR
Clorură de bariu	25	60	90	99
Clorură de calciu	60	60	90	100
Clorură de etil	NR	NR	NR	NR
Clorură de etilen	NR	NR	NR	NR
Clorură de metil	NR	NR	NR	NR
Clorură de metilen	NR	NR	NR	NR
Clorură de potasiu	25	60	90	99
Clorură de stibiu 50%		60	25	
Crezoli	NR	NR	NR	NR
Dibutileter	NR	NR	NR	80
Dibutilftalat	NR	NR	50	60
1-4 dibutilbenzol				40
Dibutilsebacat			40	50
Diclorbenzen	NR	NR	NR	NR
Dicloretilenă	NR	NR	NR	NR
Dietanolamină		60		50
Dietilamină	NR	NR	NR	NR
Dietilcarbonat	NR	NR	NR	NR
Dietileter	NR	NR	NR	NR
Dietilformamidă	NR	NR	NR	NR
Dimetilformamidă	NR	NR	NR	NR
Dimetilftalat			60	65
Dimetilsulfoxid			25	
Dinitrobenzen	NR	NR	NR	NR
Dioctilftalat			60	65
Dioxan	NR	NR	NR	
Divinilbenzen				40
Etanolamină	NR	NR	NR	NR
Etilamină	NR	NR	NR	NR
Etilbenzen				25
Etilenclorhidrină			40	40
Etilenglicol		60	100	100
Etilenoxid	25	25	60	60
Fenol	NR	NR	NR	NR
Fluor	NR	NR	NR	NR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 54 (continuare)

1	2	3	4	5
Formaldehidă	50	50	60	65
Furfurol	NR	NR	NR	NR
Glicerină	60	60	100	100
Heptan	25	25	25	25
Hexan	25	25	25	25
Hidrazină	NR	NR	NR	NR
Hidrogen sulfurat		60	60	82
Hipoclorit de calciu			90	99
Hipoclirit de sodiu	NR	25	90	90
Hidroxid de amoniu	NR	25	25	80
Hidroxid de calciu	NR	NR	50	100
Hidroxid de potasiu 10%	NR	NR	60	65
Hidroxid de potasiu 40%	NR	NR	NR	60
Hidroxid de sodiu	NR	NR	60	65
Iod, cristale			25	65
Iod, vapori			25	25
Nitrobenzen	NR	NR	NR	NR
Permanganat de potasiu		60	90	99
Perclorat de sodiu	25	25	25	25
Petrol	60	60	80	100
Propilenglicol	40	60	100	99
Piridină	NR	NR	NR	NR
Sulfat de amoniu, sol. saturată	60	60	80	100
Sulfit de sodiu 10%	NR	NR	25	99
Sulfit de sodiu, sol. saturată	40	60	100	99
Sulfat de anilină	60	60	60	99
Sulfură de carbon	NR	NR	NR	NR
Terpentină			25	65
Tetracloretilenă	NR	NR	25	25
Tetraclorură de carbon	25	25	25	
Tetraclorură de titan			90	100
Tetrahidrofuran	NR	NR	NR	NR
Tricloretilenă	NR	NR	NR	NR
Triclorură de fosfor	NR	NR	NR	NR
Xilen	NR	NR	25	25

Notații: cifrele indică temperaturile maxime de utilizare; NR — nerezistent.

3.3.11. Polioximetilena

Polioximetilena este un polimer liniar cu un grad înalt de cristalinitate. Datorită acestor proprietăţi polimerul are temperatură de înmuiere ridicată, posedă o foarte bună rezistenţă la tracţiune, şoc şi abraziune; are o bună stabilitate dimensională, coeficient de fricţiune redus şi o absorbţie de apă neglijabilă.

Pe baza acestor proprietăţi, polioximetilena se foloseşte ca *tehnopolimer* în industria construcţiilor de maşini, electrotehnică, electronică.

Datorită legăturii eterice ($—O—CH_2—O—CH_2—$) existentă în catena polimerului, polioximetilena este foarte rezistentă la hidrocarburile alifatice şi la majoritatea substanţelor organice nepolare, la alcalii, apă ca şi la soluţiile apoase ale sărurilor anorganice neoxidante, dar mai puţin rezistentă la acizi şi la solvenţii polari, mai ales la temperaturi mari.

În tabelul 55 sînt trecute valorile permeabilităţii polimerului la diverşi agenţi chimici, iar rezistenţa la agenţii chimici este dată în tabelul 21.

Tabelul 55

Permeabilitatea polioximetilenei la agenţi chimici

Agenţi chimici	Temperatură, °C	Permeabilitate, g.0,01 mm/100 cm²
1	2	3
Acetona	25	4,4
Alcool etilic	20	0,52
	40	2,6
	50	6,56
Acetat de etil	25	3,12
	40	7,8
	60	16,0
Alcool benzilic	20	0,52
Glicerină	60	0,16

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 55 (continuare)

1	2	3
Alcool izopropilic	25	0,36
	40	1,44
	60	3,36
Alcool metilic	25	0,68
	40	3,56
	60	10,24
Metiletilcetonă	25	0,12
	40	3,52
	60	10,28
Clorură de metilen	25	191,6
Tricloretilenă	25	4,16
	40	10,36
	60	22,6
Apă	25	1,48
	40	4,92
	60	10,92

Observații: Permeabilitatea este dată în grame de agent chimic la o probă de 0,01 mm grosime și suprafața de 100 cm²

3.3.12. Polifenilenoxidul

Polifenilenoxidul conține, ca și polioximetilena, legături eterice dar, spre deosebire de aceasta, polifenilenoxidul este mai rezistent la scindările hidrolitice.

Polimerul se gonflează sau se dizolvă în hidrocarburi aromate.

Hidrocarburile alifatice sau clorurate, cetonele, esterii acizilor grași, acizii grași, metanolul, soluțiile acidului clorhidric produc fisurarea sub tensiune a materialului.

Polifenilenoxidul se utilizează ca tehnopolimer în industria constructoare de mașini, electrotehnică, electronică.

Rezistența la agenții chimici este dată în tabelul 56.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 56

Rezistența la agenți chimici a polifenilenoxidului

Agenți chimici	Temperatură, °C	Gradul de rezistență
Acid acetic 10%	80	FR
Acid clorhidric 10%	80	FR
Acid clorhidric 37%	20; 80	FR; NR
Acid oleic	20	FR—F
Acid sulfuric 10%	80	FR
Benzen	20	FR
Clorură de sodiu	80	FR
Etanol	20	FR
Dicloretilenă	20	NR
Hidroxid de amoniu, sodiu 10%	80	FR
Toluen	20	NR

Notații: FR — foarte rezistent; NR — nerezistent; F — se fisurează la tensionare.

3.3.13. Rășinile fenol-formaldehidice și fenol-furanice

Rășinile fenolice sînt polimeri reticulați, insolubili, utilizați la obținerea de produse presate sau injectate. Avînd stabilitate dimensională bună, rezistență la temperaturi înalte și proprietăți dielectrice deosebite, acești polimeri se întrebuințează la obținerea de repere pentru industria electrotehnică și electronică. De asemenea, rășinile fenolice își găsesc aplicații la fabricarea lacurilor electroizolante, protecțiilor anticorosive, chiturilor pentru adezivi.

Utilizarea materialelor de umplutură rumeguș de lemn, vată de bumbac, azbest, fibre de sticlă duc la îmbunătățirea proprietăților produselor finite.

Rezistența chimică a rășinilor fenolice depinde și de natura acestor umpluturi. Absorbția de apă a rășinilor cu stratificate textile este de 0,7% în 24 ore la 25°C, iar a celor cu fibre de sticlă este de numai 0,03%, absorbția crescînd cu creșterea concentrației umpluturii.

Scanned with OKEN Scanner

Răşinile fenol-formaldehidice sînt rezistente la soluţiile sărurilor neoxidante, la acizii tari neoxidanţi, la solvenţi, dar sînt atacate de alcalii.

Răşinile fenol-furanice, spre deosebire de cele fenolformaldehidice sînt rezistente la alcalii ca şi la apă, acizi sau săruri anorganice neoxidante. Răşinile reticulate la cald sînt mai rezistente la solvenţi decît cele întărite la temperatura camerei.

Rezistenţele răşinilor fenolice la agenţii chimici sînt date în tabelul 57.

Tabelul 57

Rezistenţa la agenţii chimici a răşinilor fenol-formaldehidice şi a răşinilor fenol-furanice

Substanţe chimice	Răşini fenol-formaldehidice		Răşini fenolfuranice	
1	2		3	
Acetanilidă	20	FR	20	FR
Acetat de benzil	20	FR		
Acetat de butil	80	FR	100	FR
Acetat de etil	20	MR	20	FR
Acetat de potasiu, sodiu	60	FR	80	FR
Acetat de metil	20	FR	20	FR
Acetilenă	20	FR	20	FR
Acetonă	20	NR	20	FR
Acid acetic	20	FR	50	FR
Acid acetilsalicilic	20	FR	20	FR
Acid adipic	20	FR	20	FR
Acid aminobenzoic			20	FR
Acid ascorbic	20	FR	20	FR
Acid azotic 20%			20	NR
Acid benzen-sulfonic	100	FR	20	FR
Acid benzoic	90	FR		
Acid bromhidric	40	FR	60	FR
Acid boric	40	FR	20	FR
Acid butiric	80	FR	100	FR
Acid cianhidric	100	NR	100	FR
Acid citric	50	FR	20	FR
Acid cloracetic	20	FR	20	FR
Acid clorsulfonic			20	NR
Acid cromic	20	NR	20	NR
Acid formic	20	FR	20	FR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 57 (continua re)

1	2		3	
Acid glicolic			20	FR
Acid iodhidric	20	FR	20	FR
Acid lactic	20	FR	50	FR
Acid maleic	20	FR	20	FR
Acid naftalensulfonic	20	FR		
Acid sulfuric 20%	20	NR		
Alcool butilic	20	FR	20	FR
			100	MR
Alcool etilic	20	FR	20	FR
Alcool metilic			20	FR
Alizarină	20	FR	20	FR
Anilină	20	NR	50	FR
Anilinclorhidrină	50	FR	50	FR
Amoniac (gaz)			20	NR
Benzaldehidă	60	FR	100	FR
Benzen	50	FR	80	FR
Benzină	40	FR	50	FR
Benzoat de potasiu, sodiu	60	FR	60	FR
Brom (gaz)	20	MR		
Brom (lichid)	20	NR	20	NR
Bromuri potasiu, sodiu	70	FR	80	FR
Bromoform	20	NR		
Carbonat de sodiu	20	NR	50	FR
Ceresină			40	FR
Chinină	20	FR	20	FR
Chinolină	50	FR	50	FR
Ciclohexan	20	FR	20	FR
Ciclohexanonă			20	FR
Clor (gaz)	20	FR—NR	20	FR
Clorat de calciu			100	FR
Cloral	20	FR		
Clorbenzen	20	FR	20	FR
Cloroform	20	FR	20	FR
Clorură de alil			20	FR
Clorură de benzil	20	FR		
Clorură de etil			20	FR
Clorură de etilen	20	FR		
Clorură de amoniu, sodiu	80	FR	90	FR
Clorură de metilen	20	FR	20	FR
Clorură de vinil	20	NR		
Clortoluen	20	FR	20	NR
Crezol	20	NR	20	FR
Cromat de potasiu, (sodiu)	20	FR	100	FR
Dibutilftalat	20	FR	20	FR

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 57 (continuare)

1	2		3	
Dietilamină 100%	20	NR	20	NR
Dietilamină sol. apoasă	60	FR	60	FR
Dicloretilenă	20	FR	20	FR
Etanolamină	20	FR	20	FR
Etilendiamină			100	FR
Etilenclorhidrină	60	FR	20	FR
Etileter	20	FR	20	FR
Fenolat de sodiu			20	FR
Fluor	20	NR	20	NR
Fluoruri de potasiu, sodiu	80	FR	80	FR
Formaldehidă	70	FR		
Fosgen			20	NR
Fosfat de amoniu, sodiu			80	FR
Furfurol	20	FR	20	NR
Glicerină	60	FR	60	FR
Glicol	20	FR	60	FR
Heptan			20	FR
Hexametilentetramină			20	FR
Hidrochinonă			60	FR
Hidroxid de calciu	20	NR	100	FR
	100	NR		
Hidroxid de potasiu, sodiu	20	NR	100	FR
Hidroxid de amoniu			20	FR
Hipocloriţi	20	MR	50	FR
Iod	20	NR	20	NR
Iodoform	20	FR	20	FR
Melasă	80	FR	90	FĂ
Naftalină	20	FR		
Nitrat de potasiu, sodiu (amoniu)	60	FR	80	FR
Nitrobenzen	20	FR	20	FR
Oleat de sodiu	40	FR		
Permanganat de potasiu	20	FR	20	FR
Peroxid de bariu	20	NR		
Sulfat de amoniu, sodiu	80	FR	80	FR
Sulfit de sodiu	20	MR		
Tetraclorură de carbon			20	FR
Tricloretilenă	20	FR	20	FR

Observaţii: FR — foarte rezistent; MR — mediu rezistent; NR — nerezistent.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.14. Aminoplastele

Răşinile aminice se utilizează la obţinerea adezivilor pentru industria mobilei, a peliculogenelor destinate industriei de mobilă şi de autoturisme.

Răşinile melamino-formaldehidice au o rezistenţă chimică mai bună decît răşinile ureo-formaldehidice şi se întrebuinţează la fabricarea laminatelor decorative pentru mobilă sau construcţii, la obţinerea prafurilor de presare a reperelor din industria electrotehnică şi electronică.

Rezistenţele chimice ale celor două tipuri de răşini aminice sînt date în tabelul 58.

Tabelul 58

Rezistenţa la agenţi chimici a aminoplastelor

Agenţi chimici	Răşini ureoformaldehidice		Răşini melaminoformaldehidice	
Acetat de etil			40	FR
Acetonă	60	FR	60	FR
Acid acetic 40%	20	NR	20	FR
Acid azotic 1%	20	NR	30	MR
Acid sulfuric 10%	20	NR	20	MR
Acid sulfuric 50%	20	NR	20	NR
Acid tartric	20	FR	60	FR
Alcool etilic 95%	50	FR	50	FR
Amoniac	20	MR	20	FR
Apă oxigenată 3%	20	FR	20	FR
Apă oxigenată 30%	20	NR	20	NR
Benzen			60	FR
Benzină	40	FR	40	FR
Ciclohexanonă			20	FR
Glicerină	20	FR	50	FR
Glicol	20	FR	50	FR
Ulei mineral	20	FR	20	FR

Notaţii: cifrele indică temperaturile maxime de utilizare; FR — foarte rezistent; MR — rezistenţă medie; NR — nerezistent.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.15. Teflonul

Datorită legăturii covalente C—F, tetrafluoretilena — teflonul este polimerul cel mai rezistent din punct de vedere chimic.

Fără modificări structurale sau ale proprietăților fizico-mecanice poate lucra în cele mai diverse medii, la temperaturi între —200 și +250°C.

Este atacat doar de metalele alcaline topite, de fluorul elementar sau de acidul fluorhidric la temperatura de înmuiere a polimerului. Polimerul are proprietăți electrice excelente, coeficient redus de fricțiune.

Se utilizează în industria electrotehnică, la izolarea aparatelor electrice de înaltă frecvență, în industria chimică la realizarea de pompe, flanșe, garnituri, robinete, lagăre sau alte diferite repere destinate a lucra în medii puternic corosive.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. STANDARDE PENTRU DETERMINAREA REZISTENȚEI MATERIALELOR PLASTICE LA ACȚIUNEA AGENȚILOR CHIMICI

O metodă convențională și care permite compararea rezistenței materialelor plastice la acțiunea agenților chimici în absența tensiunilor mecanice este descrisă în STAS 6339—80: „Determinarea rezistenței materialelor plastice la acțiunea agenților chimici."

Principiul metodei constă în imersarea completă a epruvetelor din material plastic în agentul chimic lichid sau în soluția acestuia, la o temperatură și pe o durată de timp prestabilite și verificarea aspectului precum și a unor caracteristici ale materialului plastic — masă, dimensiuni, proprietăți fizice — înainte și după imersie.

Se pot folosi epruvete din materiale injectate, presate, extruse, vălțuite sau din produse finite. Temperaturile recomandate de 23 ± 2°C și 70 ± 2°C sînt alese dintr-o gamă de valori de la 0°C la 125°C și chiar peste.

Duratele de încercări recomandate de 24 ore, o săptămînă, 16 săptămîni s-au ales din gama de valori 1...3 zile sau 1, 2, 4, 8, 16, 26, 52, 78 săptămîni.

Modificarea proprietăților polimerului sub acțiunea agenților chimici se exprimă în procente folosind formula $\Delta P = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \cdot 100$ [%] în care: P_1 este valoarea inițială a proprietăților; P_2 — valoarea proprietăților după imersie.

Conform STAS 6912-84 se determină rezistența la fisurare prin tensiune a polietilenelor de joasă, medie și înaltă tensiune sub acțiunea substanțelor tensioactive, în absența cărora la aceeași tensiune și în același timp nu are loc fisurarea.

Epruvetele confecționate conform STAS sînt supuse tensionării mecanice în timp sub acțiunea simultană a agentului tensioactiv și a temperaturii (50 ± 0,5°C sau 100 ± ± 0,5°C). Exprimarea rezultatelor se face prin notarea timpilor în care apar fisuri la 10% (F_{10}) și respectiv la 50% din numărul epruvetelor încercate (F_{50}) sau din reprezentarea grafică: pe axa absciselor se înscrie procentul de fisu

rare la o scară probalistică, iar pe axa ordonatelor se înscrie timpul în ore la scară logaritmică în baza 10.

Valorile corespunzătoare lui F_{10} și F_{50} sînt punctele de intersecție ale dreptei „procente $= f(t)$" și ale dreptelor corespunzătoare procentelor 10 sau 50.

* * *

Utilizarea materialelor plastice în medii chimice, mai precis punerea lor în condițiile de exploatare în respectivele medii, implică mai multe etape și anume:

— evaluarea solicitărilor chimice, termice, mecanice — — statice și (sau) dinamice — la care vor fi supuse viitoarele repere sau utilaje din materiale plastice;

— selectarea materialului plastic rezistent la mediul chimic precum și la solicitările termo-mecanice din timpul exploatării;

— selectarea tehnologiei optime de obținere a produsului și obținerea acestuia;

— evaluarea rezistențelor materialelor plastice prin testări în condițiile efective de lucru.

Rezistențele materialelor plastice la agenții chimici, indicate în diferite tabele, sînt doar orientative; rezistențele în exploatare depinzînd de efectul cumulat al tuturor solicitărilor într-un moment dat sau într-o perioadă de timp.

Efectele tehnice și economice ale utilizării materialelor plastice în cele mai diverse domenii de activitate impun folosirea rațională a acestora pînă la limita siguranței în exploatare, ceea ce înseamnă cunoașterea în egală măsură a avantajelor și dezavantajelor sale.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. R. Mihail, N. Goldenberg, *Prelucrarea materialelor plastice* Ed. Tehnică, București, 1963.
2. * * * *Construkţionîe svoistva plastmas*, (traducere din lb. engleză), Izdatelstvo „Himia", Moskva, 1967.
3. V. V. Korşak, *Progrese în chimia polimerilor* (traducere din lb. rusă, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1968.
4. I. Gavăt, Rezistenţa materialelor plastice la agenţi biologici, chimici şi filici; I.D.T. 1971.
5. A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers* (traducere din lb. rusă), Mir Publishers, Moscow, 1972.
6. T. Haş, N. Goldenberg, *Policlorura de vinil*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972.
7. D. Feldman, Tehnologia compuşilor macromoleculari, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.
8. G. Genskens, *Degradation and stabilization of polymers*, Applied Science Publishers Ltd., London, 1975.
9. V. Maslov, *Moisture and water resistance of electrical insulation*, Mir Publishers, Moscow, 1975.
10. DOW CPE *Resins fo impact modification of rigid PVC* Prospect al firmei DOW Chemical Company — 1976.
11. N. Goldenberg, I. Deaconescu, V. Butucea, V. Dobrescu, *Poliolefine* Ed. Tehnică, București, 1976.
12. B. Dolezel, *Die Beständigkeit von Kunststoffe und Gummi*, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1978.
13. S. Horun, *Aditivi pentru prelucrarea materialelor plastice*, Ed. Tehnică, București, 1978.
14. M. Mihalcu, M. Drăgănoiu, *Coroziunea şi combaterea ei în indutria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1978.
15. A.A. Donţov, G. I. Lozovik, S. P. Noviţkaia, *Hlorirovanîe polimerî*, Izdatelstvo „Himia", Moskva, 1979.
16. V. Jinescu, *Proprietăţile fizice şi termomecanice ale materialelor plastice*, Ed. Tehnică, București, 1979.
17. I. Deaconescu, M. Lefter, M. Cochet, M. O. Sebe, *Tehnologia polimerilor*; Ed. Didactică şi pedagogică, București, 1980.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

1. **Materialele plastice — materialele secolului XX** 5
2. **Aspecte generale privind comportarea materialelor plastice în exploatare** 13
   2.1. Factorii de care depinde degradarea materialelor plastice . 13
   2.2. Factorii care influențează comportarea în exploatare a produselor din materiale plastice 16
      2.2.1. Degradarea în condiții naturale 17
         2.2.1.1. Degradarea în atmosferă 18
         2.2.1.2. Rezistența la intemperii a cîtorva materiale plastice 30
      2.2.2. Degradarea sub influența căldurii 53
      2.2.3. Degradarea în mediu climatic 57
      2.2.4. Degradarea prin fisurare 59
      2.2.5. Degradarea în cîmp electric 60
   2.3. Metode de evaluare a degradării materialelor plastice . . . 63
      2.3.1. Metode de evaluare a degradării termice și termooxidative 64
      2.3.2. Metode de evaluare a degradării în cîmp electric . . 66
      2.3.3. Metode de evaluare a degradării la lumină și mediu înconjurător 67
3. **Rezistența materialelor plastice la agenți chimici** 69
   3.1. Fisurarea materialelor plastice în medii chimice 70
      3.1.1. Fisurarea — o consecință a interacțiunilor chimice . 70
      3.1.2. Fisurarea sub acțiunea solicitărilor mecanice . . . 72
      3.1.3. Fisurarea sub acțiunea agenților tensioactivi . . . 75
      3.1.4. Fisurarea — consecință a procesului de gonflare din timpul absorbției - desorbției 75
   3.2. Rezistența materialelor plastice la principalele clase de agenți chimici 76
   3.3. Rezistența materialelor plastice la diverși agenți chimici 81
      3.3.1. Polietilena 81
      3.3.2. Polipropilena 111
      3.3.3. Policlorura de vinil 115
      3.3.4. Polimerii stirenici 126

Scanned with OKEN Scanner

3.3.5. Polimetacrilatul de metil 130
3.3.6. Policarbonații 131
3.3.7. Poliuretanii 133
3.3.8. Poliamidele 135
3.3.9. Rășinile epoxidice 142
3.3.10. Poliesterii 144
3.3.11. Polioximetilena 151
3.3.12. Polifenilenoxidul 152
3.3.13. Rășinile fenol-formaldehidice și fenol-furanice . 153
3.3.14. Aminoplastele 157
3.3.15. Teflonul 158
3.4. Standarde pentru determinarea rezistenței materialelor plastice la agenții chimici 159
Bibliografie 161

Redactor : ing. **CECILIA SIMION**
Tehnoredactor : **OLIMPIADA NISTOR**
Coperta colecției : **SIMONA DUMITRESCU**

Bun de tipar 16.06.1985. Coli de tipar 10,25
C.Z.

Tiparul executat sub comanda nr. 16
la I.P. „Filaret", str. Fabrica de chibrituri
nr. 9-11, București
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner

Lei 6,50

Lucrarea prezintă cititorilor aspecte generale privind comportarea materialelor plastice în exploatare, factorii de care depinde degradarea, metode de evaluare a degradării, rezistența mterialelor la agenții chimici, cum și standardele privind determinarea acesteia.

Extinderea domeniilor de utilizare – de la bunuri de larg consum, fire și fibre, ambalaje, conducte, izolații, cabluri electrice, la aeronautică modernă, navete spațiale, medicină, centrale electronucleare – a transformat materialele plastice din simple înlocuitoare ale materialelor clasice, în materiale de bază de sine stătătoare.

Cartea este utilă atît producătorilor de materiale plastice cît și celor care folosesc aceste materiale în industrie și pentru uz casnic.

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner